

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—132104

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 F 1/04  
C 22 C 38/10

識別記号

庁内整理番号  
7354—5E  
7147—4K

⑭ 公開 昭和59年(1984)7月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑮ 永久磁石

⑯ 特 願 昭58—5813  
⑰ 出 願 昭58(1983)1月19日  
⑱ 発 明 者 佐川真人  
大阪府三島郡島本町江川2丁目  
—15—17住友特殊金属株式会社  
山崎製作所内  
⑲ 発 明 者 藤村節夫  
大阪府三島郡島本町江川2丁目

—15—17住友特殊金属株式会社  
山崎製作所内  
⑳ 発 明 者 松浦裕  
大阪府三島郡島本町江川2丁目  
—15—17住友特殊金属株式会社  
山崎製作所内  
㉑ 出 願 人 住友特殊金属株式会社  
大阪府東区北浜5丁目22番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 加藤朝道

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

原子百分比で8～30%のR(但しRはYを含む希土類元素の少くとも一種)、2～28%のB、50%以下のCo(但しCo0%を除く)、下記の所定百分比の添加元素Mの1種又は2種以上(但し、M0%を除き、2種以上のMを含む場合M含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び残留Fe及び製造上不可避の不純物から成る永久磁石:

Al 9.5%以下, Ti 4.5%以下, V 9.5%以下  
Cr 8.5%以下, Mn 8%以下, Zr 9.5%以下  
Hf 5.5%以下, Nb 12.5%以下, Ta 10.5%以下  
Mo 9.5%以下, Ge 7%以下, Sb 2.5%以下  
Sn 3.5%以下, Bi 5%以下, Ni 8.0%以下  
及びW 9.5%以下。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な希土類磁石に係り、特にSmな

どの希少希土類金属を必ずしも必要とせず、資源的に豊富で、かつ用途が少ないNdやPrを中心とする軽希土類とFeを主成分とする高性能な永久磁石(材料)に関する。

永久磁石はエレクトロニクス装置の手足や口(発声)にあたる箇所には必ず使用される重要な機能材料である。

現在使用されている永久磁石は主として、アルニコ磁石、フェライト磁石、および希土類コバルト磁石の3種類である。最近の半導体機器の著しい進展にともなつて、手足や口にあたる部品も小型化、高性能化が求められるようになり、これらに使用する永久磁石も高い特性が要求されるようになった。この要求を満たす材料として、第3の磁石、希土類コバルト磁石が注目されるようになった。

希土類コバルト磁石は18～30MGOeの最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>をもち、アルニコ(5～10MGOe)やフェライト(～4MGOe)の特性を大きく上まわる。しかし、希土類コバルト磁石は、資

源的に希少なSmを必要とし、供給が不安定なCoを多量に使うため大変高価である。

本発明は、これらの従来の永久磁石材料に代る新規な永久磁石材料を提供することを基本的な目的とし、特に、Rとして希少なSm等を必ずしも必要とせず、Coを多量に使用する必要が必ずしもなく、従来のフェライトと同等以上の磁気特性を有する永久磁石材料を提供すると共に、さらに、実用上十分に高いキュリー点（温度特性）を有するものを提供せんとするものである。この目的に従った一連の研究の成果として、本発明者等は、さきに、資源的に豊富で、かつ、現在までほとんど用途の知られていないNdなど軽希土類元素と、Feを主成分とするFe-B-R（本願においてRはYを含む希土類元素を示す）系化合物永久磁石を開発し、本願と同一出願人により出願した（特願昭57-145072）。Fe-B-R 3元系磁石（Rは1元素と数える）は、従来知られている $RCo_2$ や $R_2Co_{11}$ 化合物とは異なる新しい化合物を基礎とする焼結永久磁石であり、Coを全く使用せずに

25 MGOe以上の高いエネルギー積を示す。

その後、Fe-B-R 3元系磁石の温度特性を改善したFe-Co-B-R系磁石（特願昭57-166663）および、保磁力を改善したFe-B-R-M系磁石（但し、MはAl, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni, W）を見出し、本願と同一出願人により出願した（特願昭57-200204）。これらFe-B-Rベースの焼結磁石は、従来のアルニコや希土類磁石に置き換わりうる新しい実用材料である。

本発明では、本発明者等の開発したこれらの新規な永久磁石（又は永久磁石材料）に加え、Fe-B-R系をベースとしたさらに新規な永久磁石（材料）であつて、フェライトと同等以上から33 MGOe以上に亘る高い最大エネルギー積を有するものを提供する。

即ち、本発明の永久磁石は、原子百分比で8～30%のR（但しRはYを包含する希土類元素の少くとも一種）、2～28%のB、50%以下のCo（但しCo 0%を除く）、下記の所定百分比の

添加元素Mの1種又は2種以上（但し、M 0%を除き、2種以上のMを含む場合M含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下）、及び残部Fe及び製造上不可避の不純物から成る組成を有する：

Al 9.5%以下, Ti 4.5%以下, V 9.5%以下,  
Cr 8.5%以下, Mn 8%以下, Zr 5.5%以下,  
Hf 5.5%以下, Nb 12.5%以下, Ta 10.5%以下,  
Mo 9.5%以下, Ge 7%以下, Sb 2.5%以下,  
Sn 3.5%以下, Bi 5%以下, Ni 8.0%以下,  
及びW 9.5%以下

上記組成のうち、Co-B-Rの部分の組成は、本出願人による先の出願（特願昭57-166663）に開示のFe-Co-B-R系永久磁石におけるCo, B, R各成分の組成と基本的に同じである。本発明の永久磁石におけるCoの役割は基本的に前記Fe-Co-B-R系永久磁石の場合と同様であり、Fe-B-R系基本系に対してキュリー点の増大による磁気特性の温度依存性の改善に資する。

先に出願したFe-B-R系、Fe-B-R-M系及びFe-Co

-B-R系永久磁石は、磁気異方性焼結体として得られるが、本発明のFe-Co-B-R-M系永久磁石も同様な焼結体として得られる。即ち、合金を溶解、鋳造し、鋳造合金を粉末化した後磁界中にて成形し焼結することにより永久磁石が得られる。

Fe-B-R系永久磁石は、原子百分比においてR 8～30%、B 2～28%、残部Fe及び不可避の不純物から成り、磁気異方性焼結体（永久磁石体）として得られる新規な合金系であるが、そのキュリー点は特願昭57-145072に開示の通り一般に300℃前後、最高370℃である。この点において、温度依存性を少くすることが望まれる。Feの一部をCoにより置換することにより、生成合金のキュリー点が上昇し、その温度依存性が軽減されることが本発明者等により明らかとなつており（特願昭57-166663）、本発明では、Fe-Co-B-Rのベース系としてCoを含有するが、R, Bの組成範囲は、Fe-B-R系の場合と同様に定まり、Coは50原子%以下となる（但しCo 0%は除く）。

本発明では、上記Fe-Co-B-R 4元系にさらに添

(元素Mを添加)

加することにより原則として保磁力  $H_c$  の改善を図る。Mとしては、Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ce, Sb, Sn, Bi, Niがありその1種以上又は2種以上を用いる。また、 $iH_c$  は一般に温度上昇と共に低下するがMの含有によつて常温時の  $iH_c$  を高めることにより、高温度に曝されても減磁が実質的に生じないようにすることができる。このCo, Mの含有によつて、Fe-B-R系をベースとして実用上十分に高いキュリー点を備え従来のハードフェライトと同等以上の磁気特性(保持力等)を備えることができ、苛酷な環境、例えば磁石の薄型化に伴う強い反磁界、コイルや他の磁石によつて加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速度化、高負荷化による高温環境等にさらされるがますます多くなつており、これらの用途に適合しうる永久磁石が、本発明により提供される。

なおMとして2種以上用いる場合、M含量は、当該添加元素のうち最大値を有するものの%以下とし、夫々は前記の所定値以下とする。また、このMの添加は、夫々の態様において(後述参照)、

三元系において、既述の8~30% R、2~28% B、残留Fe(原子百分率)の全範囲において、Co及び添加元素Mの含有の有効性が認められており、このFe-B-Rの範囲外では、有効ではない。

以下本発明について、実験例及び実施例を引照しつつ詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

種々の添加元素を含むFe-Co-B-R-M合金(但しMとしては1種又は2種以上)の永久磁石試料をつぎの方法で作製した。

(1) 合金を高周波溶解し、水冷銅鋳型に鋳造、出発原料はFeとして純度99.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金および99%の純度のボロンを用い、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の希土類金属)を使用した。添加元素Mとして、純度99%のTi, Mo, Bi, Mn, Sb, Ni, Ta, 98%のW, 99.9%のAl, 95%のHf, またVとして81.2%のVを含むフェロバナジウム、Nbとして67.6%のNbを含むフェロニオブ、Crとして61.9%のCrを含むフェロクロムおよびZr

残留磁化Brの漸次の低下を招くので、Mの含有量は、少くとも残留磁化Brが従来のハードフェライトのBr値と同等以上の範囲としかつ従来品と同等以上の高保磁力を示すものが本発明の対象として把握される。かくて本発明品は従来のフェライトと同等以上の磁気特性(エネルギー積4 MGOe以上)を示すものである。

本発明のFe-Co-B-R-M五元系合金において、R, Bの組成範囲は、Fe-B-R三元系合金或いはFe-Co-R-B四元系合金の場合と基本的に同様にして定められる。即ち、保磁力  $iH_c > 1 \text{ KOe}$  を満たすためBは2%以上(原子比、以下特記なき場合同じ)とし、ハードフェライトの残留磁束密度Br(約4 KG)以上とするためにBは28%以下とする。Rは、保磁力を1 KOe以上とするため8%以上必要であり、また燃え易く工業的取扱、製造上の困難のため(かつまた高価であるため)、30%以下とする。このB, R範囲において最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>はハードフェライトと同等以上となる。

本発明の永久磁石は、そのベースとなるFe-Br-

として75.5%のZrを含むフェロジルコニウムを使用した。

(2) 粉砕: スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより3時間微粉砕(3~10  $\mu\text{m}$ )、(但し、上記金属の純度は重量%で示す)

(3) 磁界中(10 KOe)配向、成形(1.5 t/cm<sup>2</sup>にて加圧)。

(4) 焼結1000~1200℃1時間Ar中。焼結後放冷。

多種多様な組成の上記試料について  $iH_c$ , Br, (BH)<sub>max</sub>等の測定により詳細な磁石特性の検討を行つた結果、Mを1種あるいは2種以上含むFe-Co-B-R-M五元系以上の多元系合金において、高い永久磁石特性を示す領域が存在することが判明した。第1表に代表的な試料について、永久磁石特性として最も重要な最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を示す。なお、第1表中、Feは残部である。

第1表から、Fe-Co-B-R-M系磁石は広い組成範囲にわたつて10 MGOe以上の高いエネルギー積を有

していることが分る。この表には主としてNdとPrを含む合金の例を掲載したが、希土類金属15種類(Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)は性質が類似しているのでどの希土類元素によつても、高いエネルギー積が得られる。しかし、既述の通り、NdやPrは、希土類磁石中に比較的多量に含まれており、ことに、Ndは大量に使用される用途がまだ知られていないので、他の希土類希土類(Sm, Y, 重希土類)を主原料とする合金よりはるかに有利である。

Fe-Co-B-R-M合金において、Coは含有量が25%以下のとき(BH)<sub>max</sub>にあまり大きい役割を果たさない。たとえば、試料No.48とNo.50、No.58とNo.60、およびNo.68とNo.70などをそれぞれ比較すると、これらの合金の組成差はほとんどCo量の差だけ(1Coと10Co)で、この差によつて、(BH)<sub>max</sub>は1.5%程度しか違わない。Coの役割は、これらの合金のキュリー点を上げることである。第1図に、Mとして、V, Nb, Zr, Crを含むFe-Co-B-Nd-M合金のキュリー点とCo量(原子

百分比)の関係を示す。この図から、キュリー点は、Co含有量の増大にともなつて大きく上昇していくことが分るが、しかし、添加元素Mによつてはあまり変化しない。

Co含有量が25%を超えると(BH)<sub>max</sub>は徐々に低下していき、35%を超えると急激な低下が起こる。これは、主として磁石のH<sub>c</sub>の低下による。Co量が50%になると(BH)<sub>max</sub>は4 MGOe程度(ハードフェライトのレベル)にまで低下する。したがつて、Co量は50%が限度である。さらにCo量が35%以下の方が(BH)<sub>max</sub>も、最高級アルニコの10 MGOeを超え、原料価格も低くなるので、望ましい。

一般に、Fe合金への、Coの添加の際Co添加量の増大に従いキュリー点(T<sub>c</sub>)が上昇するものと下降するものと両方が認められている。そのためFeをCoで置換することは、一般的には複雑な結果を生来しその結果の予測は困難である。例えばRFe<sub>2</sub>化合物のFeをCoで置換して行くとCo量の増大に伴いT<sub>c</sub>はまず上昇するがFeを1/2置換し

たR(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>付近で極大に達しその後低下してしまう。またFe<sub>2</sub>B合金の場合には、FeのCoによる置換によりT<sub>c</sub>は単調に低下する。

本発明による、Fe-B-R-M基本系におけるFeのCoによる置換においては、第1図に示す通り、Co置換量の増大に伴いT<sub>c</sub>は徐々に増大する。このFe-B-R-M基本系合金においては、Rの種類によらず同様な傾向が確認される。Coの置換量はわずかでもT<sub>c</sub>増大に有効であり、第1図として例示する系(77-x)Fe-xCo-8B-15Ndにおいて明らかな通り、xの調整により350~約750℃の任意のT<sub>c</sub>をもつ合金が得られる。

なお、本発明のFe-Co-B-R-M系永久磁石の(Fe+Co)合金の組成は、基本的にFe-B-R系合金(Co, Mを含まない系)の場合と同様である。

本発明のFe-Co-B-R-M系磁石はCoを含有しないFe-B-R三元系磁石と比較して良好な温度特性を示し、Brはほぼ同程度、iH<sub>c</sub>は同等或いは少し低い、Co添加により角形性が改善されるため、(BH)<sub>max</sub>は同等か或いはそれ以上である。

本発明のFe-Co-B-R-M系磁石は、Coを含有しないFe-B-R-M系磁石に比してキュリー点が高くなっている。また、CoはFeに比べて耐食性を有するので、Coを含有することにより耐食性を付与することも可能となる。

Fe-Co-B-R-M磁石において、大部分のMはHを增大させる効果をもっている。第2図に、Fe-Co-B-R-M磁石の代表例および比較のためにMを含まないFe-Co-B-R磁石の代表例の減磁曲線を示す。図中1は添加元素Mを含まない磁石、2はNb添加(第1表No.53)磁石、3はW添加(第1表No.83)磁石の減磁曲線である。

M添加によるH<sub>c</sub>の増大は、磁石の安定性を増し、その用途が拡大される。しかし、Mは非磁性の元素であるため(Niを除く)、添加量の増大によつて、Brが低下していき、そのため(BH)<sub>max</sub>が減少する。(BH)<sub>max</sub>は少し低くなつても、高いH<sub>c</sub>が必要とされる用途は最近ことに多くなつてきたため、Mを含む合金は大変有用であるが、但し(BH)<sub>max</sub>は4 MGOe以上の範囲が有用である。

次に添加元素Mの夫々の添加のBrに及ぼす効果を明らかにするためその添加量を変化させて実験によりBrの変化を測定し、その結果を第3図～第5図に示す。Bi, Mn, Niを除く、他の添加元素M (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, W, Mo, Sb, Sn, Ge, Al)の添加量の上限は、第3図～第5図に示す通り、ハードフェライトのBr約4KGと同等以上の範囲として定められる。さらに、Brの観点からの好ましい範囲は、Brを6.5, 8, 10KG等の段階をもつて区画することにより夫々第3図～第5図から明らかに読むことができる。これらの図からハードフェライトのレベルのエネルギー積(BH)<sub>max</sub>約4MGOeと同等以上の範囲として添加元素Mの添加量の上限がつぎようになる。

|          |           |           |
|----------|-----------|-----------|
| Al 9.5%, | Ti 4.5%,  | V 9.5%,   |
| Cr 8.5%, | Mn 8%,    | Zr 5.5%,  |
| Hf 5.5%, | Nb 12.5%, | Ta 10.5%, |
| Mo 9.5%, | Ge 7%,    | Sb 2.5%,  |
| Sn 3.5%, | Bi 5%,    | Ni 8.0%,  |

及びW 9.5%。

対する上限値の最大値以下のとき、添加元素Mの望ましい範囲となる。

さらに、Fe-Co-B-R系を望ましい範囲としてB 4～2.4%, RとしてNd, Prを中心とする軽希土類1.1～2.4%の範囲のB, Rとし残部を所定量のCo及びFeとした場合に、上記添加元素Mの望ましい範囲では(BH)<sub>max</sub>10MGOe以上となり、また、上記添加元素Mの上限値以下の範囲において(BH)<sub>max</sub>はハードフェライトのレベル以上となる。

即ち、Fe-Co-B-R系の組成を上記望ましい範囲をこえて上限値以下に<sup>以下</sup>拡張したとき、添加元素Mの範囲は上記望ましい範囲内とすることにより、ハードフェライトのレベル以上の(BH)<sub>max</sub>を提供する。より好ましい態様において、本発明の永久磁石は(BH)<sub>max</sub>15, 20, 25, 30, さらに33MGOe以上の各特性を示すものを包含する。

添加元素Mはその添加量の増大と共に、一般にBrが減少しているが、他面で大部分のM<sub>1</sub>についてHcの増大があるので、(BH)<sub>max</sub>はMの添加により、M無添加の場合と同等程度の値となり、最高

上記元素を2種以上含有する場合には、第3～5図に示す各添加元素の特性曲線の中間の値を一般に示し、それぞれの元素の含有量は上記の範囲内で、かつ、その含量が、各元素に対する上記の最大値以下となる。

M添加量のさらに望ましい範囲は、(BH)<sub>max</sub>が最高級アルニコの10MGOeを超える範囲から決められる。(BH)<sub>max</sub>が10MGOe以上であるためには、Brは6.5KG以上必要である。

第3～5図からBrが6.5KGとなるM添加量の上限がつぎのように望ましい範囲として決定される。

|          |           |          |
|----------|-----------|----------|
| Al 7.5%, | Ti 4%,    | V 8%,    |
| Cr 6.5%, | Mn 6%,    | Zr 4.5%, |
| Hf 4.5%, | Nb 10.5%, | Ta 9.5%, |
| Mo 7.5%, | Ge 5.5%,  | Sb 1.5%, |
| Sn 2.5%, | Bi 5%,    | Ni 3.5%, |

及びW 7.5%。

上記添加元素Mを2種以上含有する場合、夫々の元素の上記上限以下でかつその含量が各元素に

33MGOe以上にも達する。保磁力の増大は、既述の通り、その磁気特性の安定化に資するので、Coによるキュリー点の上昇と相俟つて、Mの添加により、実用的に極めて安定なかつ高エネルギー積の永久磁石が得られる。

Mn, Niは多量に添加すると、iHcが減少するがNiは強磁性元素であるため、Brは余り低下しない(第4図参照)。そのため、Niの上限はBrの観点から8%とし、Hcの観点からはNiは4.5%以下が好ましい。

Mn添加はBr減少に与える影響はNiよりは大きいがあるが急激ではない。かくて、Mnの上限はBrの観点から8%としHcの観点からはMn 3.5%以下が好ましい。

Biについては、その蒸気圧が極めて高くBi 5%を超える合金の製造が、事実上不可能であり5%以下とする。2種以上の添加元素を含む合金の場合、Brが4KG以上の条件を満たすためには、上述の各元素の添加量の上限のうち、最大の値以下であることが必要である。

次に、本発明の永久磁石は工業的に入手可能な材料を用いて製造可能であり、その出発原料として次の如き金属を用いることができる。

Ndは資源的にSmなどに比べて豊富であり、しかも一般に用途が余りないため、余剰気味であり、このような軽希土類元素を、本発明の磁石材料（ないし合金）の中心的元素とすることは、極めて有利である。

RとしてはNdの他に、Pr, La, Ce, Tb, Dy, Hf, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Lu及びYが包含され、そのうち、軽希土類をもつて足り、特にNd, Prが好ましい。なお重希土類は資源的に希少でかつ高価であり、一般的に工業的利用価値は少ないが、しかし、重希土類単独又は重、軽希土類混合でも用いることができる。また通例Rのうち一種をもつて足りるが、実用上は二種以上の混合物（ミツシユメタル、ジシム等）を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくともよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避免な不純物を含有する

もので差支えない。

B（ホウ素）としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl, Si, C等を含むものを用いることができる。

Coとしては、市販の工業的グレードのCoを用いることができる。

上述の通り、本発明の永久磁石は、工業的製造上不可避免な不純物の存在を許容できる。またBの一部をC, N, Si等により置換することも可能であり、製造性改善、低価格化が可能となる。

（以下余白）

第 1 表

(1)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGO <sub>2</sub> ) |
|------|------------------------|--|
| 1    | Fe- 2Co- 8B-15Nd- 2Al  | 29.5                                       |
| 2    | Fe- 5Co- 8B-15Nd-0.5Al | 33.6                                       |
| 3    | Fe- 5Co-17B-15Nd- 4Al  | 11.5                                       |
| 4    | Fe-10Co-17B-17Nd-0.5Al | 12.7                                       |
| 5    | Fe-10Co- 8B-15Nd- 1Al  | 31.6                                       |
| 6    | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.5Al | 23.0                                       |
| 7    | Fe-35Co- 6B-24Nd- 5Al  | 10.5                                       |
| 8    | Fe- 5Co-17B-15Nd-2.5Ti | 11.0                                       |
| 9    | Fe-10Co-13B-14Nd- 2Ti  | 18.1                                       |
| 10   | Fe-20Co-12B-16Nd- 1Ti  | 22.1                                       |
| 11   | Fe-35Co- 8B-15Nd-0.5Ti | 20.5                                       |
| 12   | Fe-35Co- 6B-25Nd-0.3Ti | 12.4                                       |
| 13   | Fe- 2Co- 8B-16Nd- 2V   | 24.0                                       |
| 14   | Fe- 5Co- 6B-15Nd-0.3V  | 31.1                                       |
| 15   | Fe- 5Co- 8B-14Nd- 6V   | 16.3                                       |
| 16   | Fe-10Co-17B-15Nd- 1V   | 14.8                                       |
| 17   | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.5V  | 21.6                                       |
| 18   | Fe-20Co-15B-17Nd- 1V   | 17.2                                       |
| 19   | Fe-35Co- 6B-25Nd- 1V   | 15.2                                       |
| 20   | Fe- 2Co- 8B-16Nd- 2Cr  | 22.4                                       |

(2)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGO <sub>2</sub> ) |
|------|------------------------|--|
| 21   | Fe- 5Co-20B-15Nd-0.5Cr | 12.0                                       |
| 22   | Fe- 5Co- 7B-14Nd- 4Cr  | 18.1                                       |
| 23   | Fe-10Co- 8B-15Nd-0.5Cr | 32.7                                       |
| 24   | Fe-10Co-17B-12Nd-0.2Cr | 17.2                                       |
| 25   | Fe-20Co- 8B-15Nd-0.5Cr | 31.7                                       |
| 26   | Fe-20Co- 8B-15Nd- 1Cr  | 30.5                                       |
| 27   | Fe-35Co- 6B-25Nd- 1Cr  | 14.7                                       |
| 28   | Fe- 2Co- 8B-13Nd-0.5Mn | 30.1                                       |
| 29   | Fe- 5Co- 7B-14Nd- 1Mn  | 25.1                                       |
| 30   | Fe-10Co- 9B-15Nd- 1Mn  | 21.0                                       |
| 31   | Fe-20Co- 8B-16Nd- 1Mn  | 24.9                                       |
| 32   | Fe-20Co-16B-14Nd-0.2Mn | 17.1                                       |
| 33   | Fe-20Co- 7B-14Nd- 4Mn  | 14.5                                       |
| 34   | Fe-35Co- 9B-20Nd- 1Mn  | 14.2                                       |
| 35   | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Zr  | 32.3                                       |
| 36   | Fe-10Co- 9B-14Nd- 1Zr  | 32.2                                       |
| 37   | Fe-10Co-17B-16Nd- 6Zr  | 12.9                                       |
| 38   | Fe-10Co- 6B-20Nd-0.5Zr | 18.1                                       |
| 39   | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.5Zr | 25.6                                       |
| 40   | Fe-20Co-20B-14Nd-0.3Zr | 13.2                                       |

(3)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|------|------------------------|-------------------------------|
| 41   | Fe-35Co- 6B-20Nd- 1Zr  | 16.0                          |
| 42   | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Hf  | 32.2                          |
| 43   | Fe-10Co- 9B-14Nd- 1Hf  | 32.0                          |
| 44   | Fe-10Co-17B-16Nd- 6Hf  | 13.1                          |
| 45   | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.5Hf | 17.9                          |
| 46   | Fe-20Co-20B-14Nd-0.3Hf | 25.2                          |
| 47   | Fe-35Co- 6B-20Nd- 1Hf  | 15.7                          |
| 48   | Fe- 1Co- 8B-16Nd-0.5Nb | 33.3                          |
| 49   | Fe- 2Co- 8B-14Nd- 1Nb  | 33.0                          |
| 50   | Fe-10Co- 8B-15Nd-0.5Nb | 33.4                          |
| 51   | Fe-10Co- 7B-14Nd- 1Nb  | 33.1                          |
| 52   | Fe-20Co- 9B-14Nd-0.5Nb | 33.1                          |
| 53   | Fe-20Co- 8B-15Nd- 1Nb  | 31.3                          |
| 54   | Fe-20Co-17B-13Nd- 6Nb  | 10.7                          |
| 55   | Fe-20Co- 8B-15Nd- 8Nb  | 14.8                          |
| 56   | Fe-20Co- 6B-25Nd- 1Nb  | 16.8                          |
| 57   | Fe-35Co- 7B-15Nd- 3Nb  | 21.6                          |
| 58   | Fe- 1Co- 8B-16Nd-0.5Ta | 32.5                          |
| 59   | Fe- 2Co- 8B-14Nd- 1Ta  | 31.5                          |
| 60   | Fe-10Co- 8B-15Nd-0.5Ta | 32.3                          |

(4)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|------|------------------------|-------------------------------|
| 61   | Fe-10Co- 7B-14Nd- 1Ta  | 31.2                          |
| 62   | Fe-20Co- 9B-14Nd-0.5Ta | 31.5                          |
| 63   | Fe-20Co- 7B-16Nd- 1Ta  | 30.3                          |
| 64   | Fe-20Co-15B-13Nd- 6Ta  | 10.5                          |
| 65   | Fe-20Co- 8B-15Nd- 8Ta  | 11.6                          |
| 66   | Fe-20Co- 6B-25Nd- 1Ta  | 15.6                          |
| 67   | Fe-35Co- 7B-15Nd- 3Ta  | 20.0                          |
| 68   | Fe- 1Co- 8B-15Nd-0.5Mo | 33.5                          |
| 69   | Fe- 2Co- 8B-15Nd- 1Mo  | 33.0                          |
| 70   | Fe-10Co- 8B-16Nd-0.5Mo | 33.0                          |
| 71   | Fe-10Co- 7B-14Nd- 1Mo  | 31.0                          |
| 72   | Fe-20Co- 9B-14Nd-0.5Mo | 31.0                          |
| 73   | Fe-20Co- 6B-16Nd- 1Mo  | 32.2                          |
| 74   | Fe-20Co-17B-13Nd- 2Mo  | 14.6                          |
| 75   | Fe-20Co- 8B-13Nd- 6Mo  | 14.3                          |
| 76   | Fe-20Co- 6B-25Nd- 1Mo  | 16.4                          |
| 77   | Fe-35Co- 7B-15Nd- 3Mo  | 18.8                          |
| 78   | Fe- 1Co- 8B-15Nd-0.5W  | 33.6                          |
| 79   | Fe- 2Co- 8B-16Nd- 1W   | 33.2                          |
| 80   | Fe-10Co- 8B-16Nd-0.5W  | 33.7                          |

(5)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|------|------------------------|-------------------------------|
| 81   | Fe-10Co- 7B-14Nd- 1W   | 33.3                          |
| 82   | Fe-20Co- 9B-14Nd-0.5W  | 32.5                          |
| 83   | Fe-20Co- 8B-15Nd- 1W   | 32.4                          |
| 84   | Fe-20Co-17B-13Nd- 2W   | 14.5                          |
| 85   | Fe-20Co- 8B-13Nd- 6W   | 16.2                          |
| 86   | Fe-20Co- 6B-25Nd- 1W   | 16.0                          |
| 87   | Fe-35Co- 7B-15Nd- 3W   | 18.4                          |
| 88   | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Ge  | 22.2                          |
| 89   | Fe-10Co- 9B-14Nd- 2Ge  | 11.4                          |
| 90   | Fe-10Co-17B-16Nd-0.5Ge | 14.2                          |
| 91   | Fe-20Co- 6B-20Nd-0.5Ge | 17.2                          |
| 92   | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.3Ge | 25.3                          |
| 93   | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Ge | 10.5                          |
| 94   | Fe-35Co- 6B-20Nd- 1Ge  | 10.1                          |
| 95   | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Sb  | 13.2                          |
| 96   | Fe-10Co- 9B-14Nd-0.5Sb | 15.4                          |
| 97   | Fe-10Co-17B-16Nd- 1Sb  | 11.1                          |
| 98   | Fe-20Co- 6B-20Nd-0.1Sb | 21.2                          |
| 99   | Fe-20Co- 8B-12Nd-1.2Sb | 12.0                          |
| 100  | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Sb | 10.5                          |

(6)

| 試料No | 組 成 (原子%)              | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|------|------------------------|-------------------------------|
| 101  | Fe-35Co- 6B-20Nd-0.5Sb | 10.2                          |
| 102  | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Sn  | 20.2                          |
| 103  | Fe-10Co- 9B-14Nd-0.5Sn | 26.1                          |
| 104  | Fe-10Co-17B-16Nd-0.5Sn | 11.2                          |
| 105  | Fe-20Co- 6B-20Nd-0.5Sn | 15.1                          |
| 106  | Fe-20Co- 8B-12Nd- 1Sn  | 15.0                          |
| 107  | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Sn | 10.4                          |
| 108  | Fe-35Co- 6B-20Nd-0.5Sn | 10.9                          |
| 109  | Fe- 5Co- 8B-15Nd-0.2Bi | 31.5                          |
| 110  | Fe-10Co- 9B-14Nd-0.5Bi | 29.6                          |
| 111  | Fe-10Co-17B-16Nd- 1Bi  | 16.0                          |
| 112  | Fe-20Co- 6B-20Nd- 3Bi  | 15.8                          |
| 113  | Fe-20Co- 8B-12Nd-1.5Bi | 21.9                          |
| 114  | Fe-20Co-20B-14Nd- 1Bi  | 10.9                          |
| 115  | Fe-35Co- 6B-20Nd-0.5Bi | 18.2                          |
| 116  | Fe- 5Co- 8B-15Nd- 1Ni  | 24.3                          |
| 117  | Fe-10Co- 9B-14Nd- 4Ni  | 17.1                          |
| 118  | Fe-10Co-17B-16Nd-0.2Ni | 16.2                          |
| 119  | Fe-20Co- 6B-20Nd- 5Ni  | 15.8                          |
| 120  | Fe-20Co- 8B-12Nd-0.5Ni | 25.3                          |

(7)

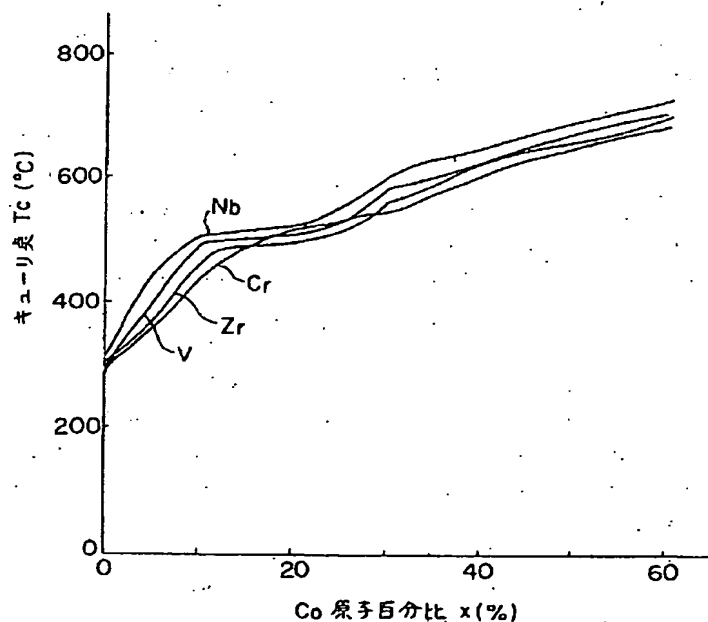
| 試料No. | 組 成 (原子%)                          | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|-------|------------------------------------|-------------------------------|
| 121   | Fe-20Co-20B-14Nd-1Ni               | 15.3                          |
| 122   | Fe-35Co-6B-20Nd-3Ni                | 15.3                          |
| 123   | Fe-5Co-8B-15Pr-1Al                 | 24.8                          |
| 124   | Fe-10Co-9B-14Pr-1W                 | 26.5                          |
| 125   | Fe-5Co-17B-14Pr-2V                 | 10.7                          |
| 126   | Fe-10Co-8B-16Pr-0.5Cr              | 23.2                          |
| 127   | Fe-20Co-8B-17Pr-0.5Mn              | 21.3                          |
| 128   | Fe-20Co-8B-15Pr-1Zr                | 25.4                          |
| 129   | Fe-10Co-7B-14Pr-1Mo-1Zr            | 20.3                          |
| 130   | Fe-10Co-7B-14Nd-0.5Al-1V           | 29.1                          |
| 131   | Fe-10Co-9B-15Nd-2Nb-0.5Sn          | 22.8                          |
| 132   | Fe-20Co-8B-16Nd-1Cr-1Ta-0.5Al      | 22.5                          |
| 133   | Fe-20Co-8B-14Nd-1Nb-0.5W-0.5Ge     | 22.1                          |
| 134   | Fe-20Co-15B-15Pr-0.5Zr-0.5Ta-0.5Ni | 10.9                          |
| 135   | Fe-10Co-17B-10Nd-5Pr-0.5W          | 16.2                          |
| 136   | Fe-10Co-8B-8Nd-7Ho-1Al             | 19.9                          |
| 137   | Fe-10Co-7B-9Nd-5Er-1Mn             | 20.1                          |
| 138   | Fe-5Co-8B-10Nd-5Gd-1Cr             | 21.5                          |
| 139   | Fe-10Co-9B-10Nd-5La-1Nb            | 19.3                          |
| 140   | Fe-20Co-10B-10Nd-5Ce-0.5Ta         | 20.1                          |
| 141   | Fe-20Co-7B-11Nd-4Dy-1Mn            | 19.5                          |

以上詳述の通り、本発明は、新規なFe-Co-B-R-M系合金の磁気異方性焼結体から成る永久磁石を提供し、従来レベル以上の磁気特性をCo, Sm等の高価な材料を用いることなく実現したものであり、さらに従来品よりも優れた高保磁力、高エネルギー積を備えると共に実質的に従来のアルニコ、R-Co系磁石に匹敵する温度特性を備えた永久磁石を提供する。加えて、RとしてNd, Pr等の軽希土類を用いることにより、資源的な、価格的、磁気特性的いづれの点においても優れた永久磁石であり、工業的利用性の高いものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

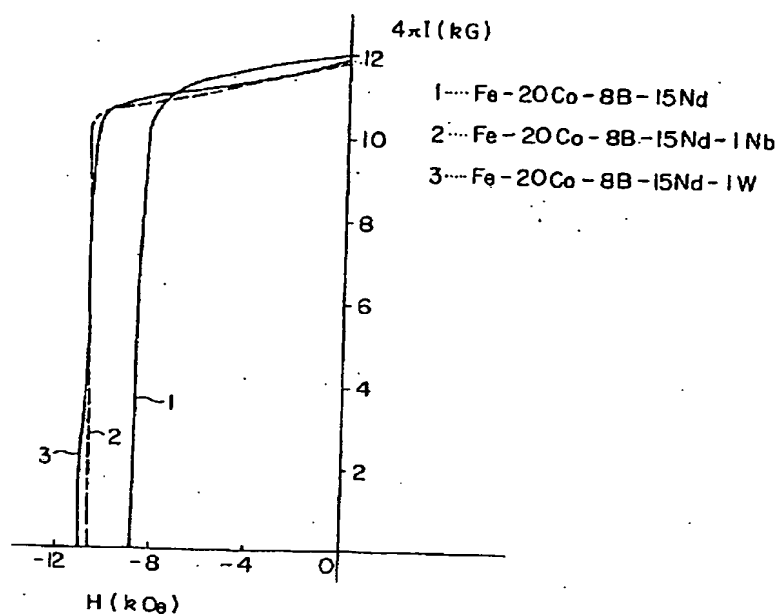
第1図は、Co含有量(横軸)と本発明の永久磁石実施例のキュリー点(縦軸)との関係を示すグラフ、第2図は、本発明の実施例の減磁曲線(横軸磁界H'(Koe), 縦軸磁化4πI(KG))を示すグラフ、及び第3～5図は、添加元素Mの添加量(横軸)と残留磁化Br(KG)との関係を示すグラフ、を夫々示す。

第1図

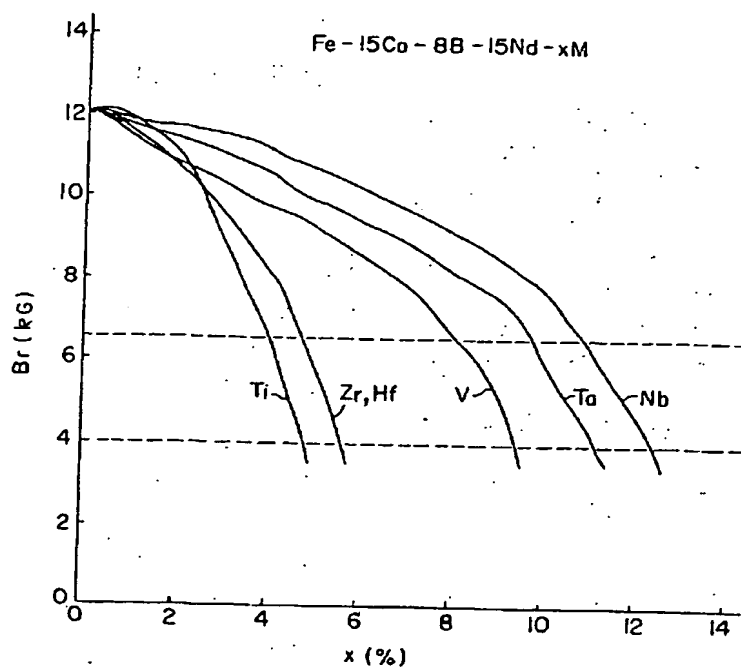




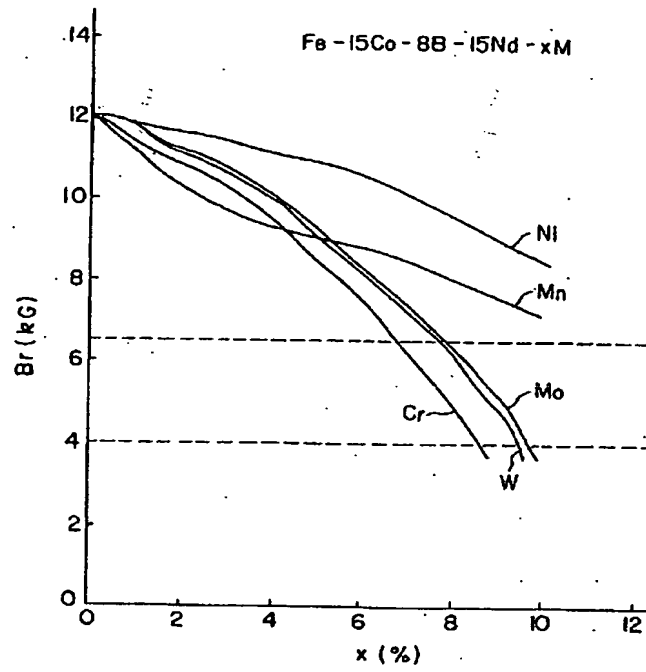
第 2 図



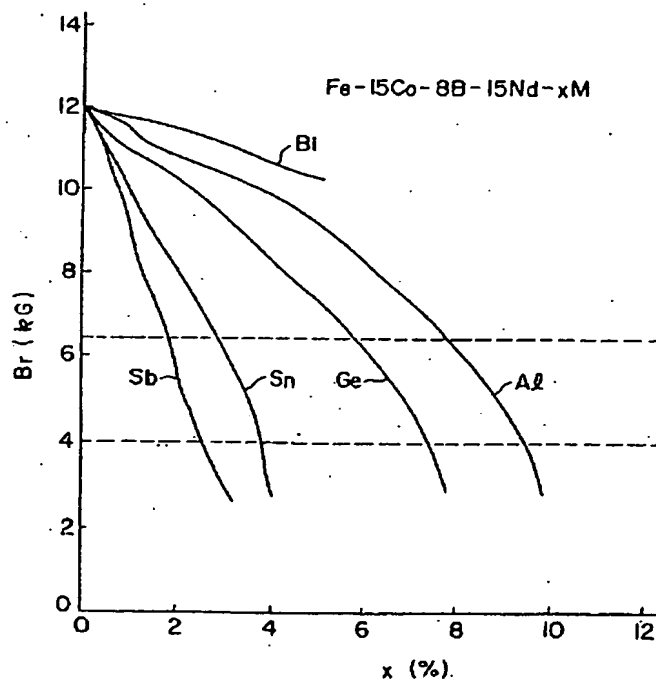
第 3 図



第 4 図



第 5 図



昭和59年1月25日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1 事件の表示

昭和58年特許願第5813号

(昭和58年1月19日出願)

## 2 発明の名称

永久磁石

## 3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

## 4 代理人

〒105 東京都港区西新橋1丁目12番6号  
住 所 富士フロンテックビル4階電話(03)508-0295

氏名 (5081) 芥 田 士 加 藤 朝 通

## 5 補正命令の日付

自発

## 6 補正により増加する発明の数

なし

## 7 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明、図面の簡単な説明の欄、

図面の第1図、及び第6～8図の追加

## 8 補正の内容

別紙の通り

B<sub>r</sub>、iH<sub>c</sub>に対する基本的傾向は、第6、7図と基本的に同様である。」

(6) 11頁9行「小」を「少」に訂正する。

(7) 13頁10行「77」を「76」に訂正し、「Nd」の後に「・1M」を挿入する。

(8) 同頁11行「350」を「約310」に訂正する。

(9) 14頁5行末尾に次文を挿入する。

「また本発明のFe-Co-B-R-M合金はCo5%以上で残留磁束密度(B<sub>r</sub>)の温度係数(α)は約0.1%/℃以下となり、温度特性が良好となり、Coを含有しないFe-B-R合金に比較して良好な温度特性を有する。Co25%以下では他の特性を害うことなく、T<sub>c</sub>の増大に寄与する。」

(10) 17頁1行「上限」を「上記」とする。

(11) 同頁2行末尾に次文を追加する。

「Mとして2種以上含む場合には、夫々の添加元素の特性曲線を合成したものとほぼ同様なB<sub>r</sub>曲

I. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通り補正する。

(1) 5頁5行「成る」の前に「本質上」を加入する。

(2) 6頁3～4行「焼造し、焼造」を「冷却、例えば焼造し、生成」に訂正する。

(3) 8頁11行「>」を「≥」に訂正する。

(4) 9頁15行、「を使用」の前に、「、Co」として純度99.9%の電解Co」を挿入する。

(5) 10頁16行「た。」の次に次文を挿入する。

「前述の工程と同様にして製造した試料により、Fe-10Co-8B-xNdの系においてxを0～40に変化させてNd量とB<sub>r</sub>、iH<sub>c</sub>との関係を調べた。その結果を第8図に示す。さらに、Fe-10Co-xB-15Ndの系においてxを0～35に変化させてB量とB<sub>r</sub>、iH<sub>c</sub>との関係を調べ、その結果を第7図に示す。Fe、Co、B、R、M系におけるB、Rの

線を示す。」

(12) 18頁8～9行及び12～13行「B<sub>r</sub>の観点」を「iH<sub>c</sub>を1kOe以上とするため」と訂正する。

(13) 同頁9行及び13行「H<sub>c</sub>の」の次に「増大の」を夫々挿入する。

(14) 18頁14行末尾に次文を挿入する。

「なおMの添加量は、iH<sub>c</sub>の増大効果、B<sub>r</sub>減少傾向、(BH)<sub>max</sub>への影響を考慮すると、0.1～3%が最も望ましく、MとしてはY、Nb、Ta、Mo、W、Ge、Alが好ましく特にAlが有効である。」

(15) 19頁11行「をもって足り」を「が好ましく」と訂正する。

(16) 同頁18行、「できる。」を「でき、Sm、Y、La、Ce、Gd等は他のR、特にNd、Pr等との混合物として用いることができる。」に訂正する。

(17) 同頁末行「不純物」の次に「(他の希土類元素、Ca、Mg、Fe、Ti、C、O等)」

を挿入する。

(18) 20頁8行末尾に次文を挿入する。

「また、これら構成元素の2以上から成る合金も用いることができる。」

(19) 同頁7行、「工業的」を「Cu、C、S、P、Ca、Mg、O、Si等工業的」に訂正する。

(20) 同頁8行、「できる。」の次に次文を挿入する。

「これらの不純物は、原料或いは製造工程から混入することが多く、Cu、P各3.5%以下、C、Ca、Mg各4%以下、S2.0%以下、O2%以下、Si5%以下合計5%以下は許容される。」

(21) 同頁8行～10行「また……可能となる。」の一文を削除する。

II. 明細書の図面の簡単な説明の欄を次の通り補正する。

(1) 明細書第28頁末尾に次文を挿入する。

「第6図はFe-10Co-8B-xNd-

0.5Al系において、Nd量(横軸原子%)と*iHc*、Brの関係を示すグラフ、第7図は、Fe-10Co-xB-15Nd-0.5Al系において、B量(横軸原子%)と*iHc*、Brの関係を示すグラフ、第8図は、Fe-5Co-B-Nd-0.5Al系におけるFe-B-Nd三成分に対する(BH)<sub>max</sub>等高線図を夫々に示す。」

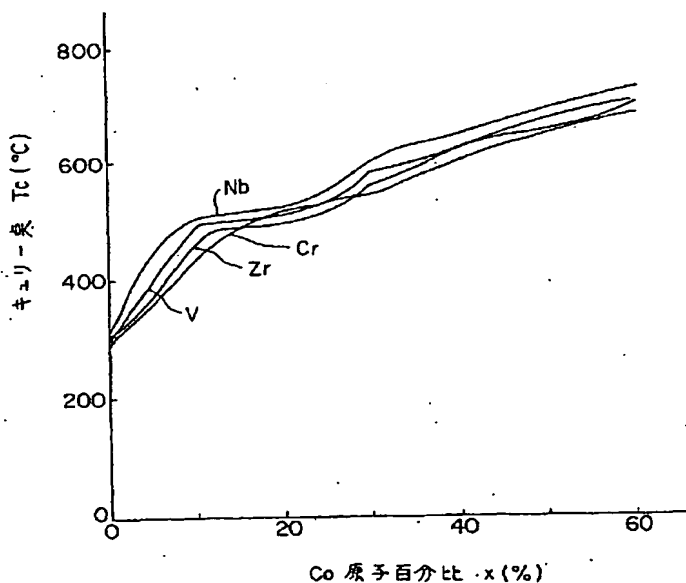
III. 図面を次の通り補正する。

(1) 第1図を別紙(訂正)第1図と替える。

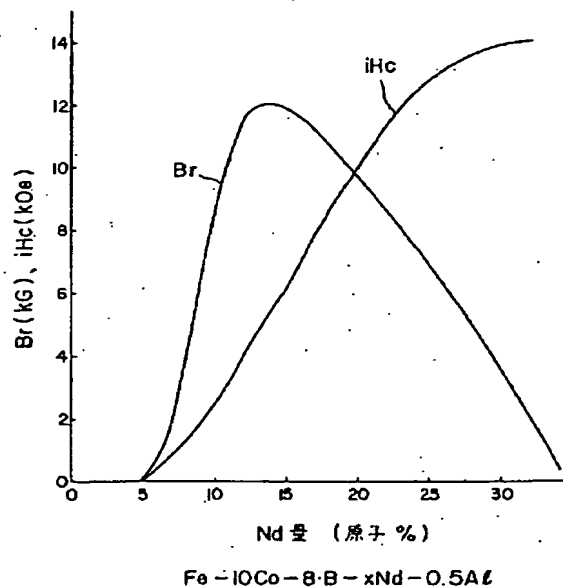
(2) 別添(新)第6図～8図を追加する。

以上

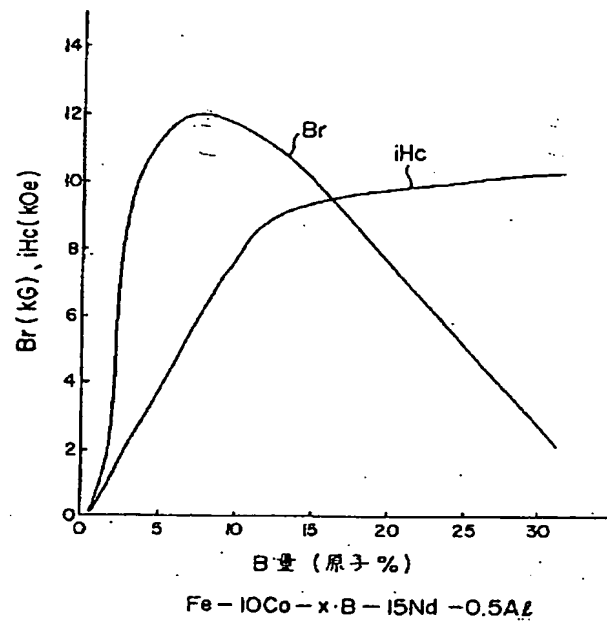
第1図



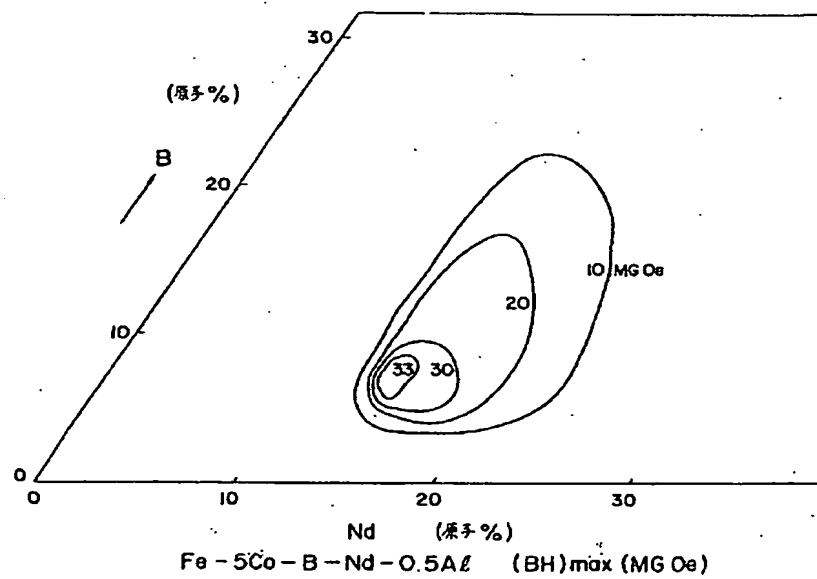
第6図



第 7 図



第 8 図



昭 63. 4.11 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正書

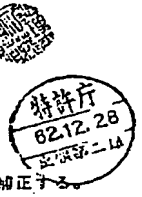
昭和 58 年特許願第 5813 号 (特開 昭 59-132104 号, 昭和 59 年 7 月 30 日 発行 公開特許公報 59-1322 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7 ( 2 )

昭和 62 年 12 月 29 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

| Int. Cl. 1              | 識別記号 | 庁内整理番号             |
|-------------------------|------|--------------------|
| H01F 1/04<br>C22C 38/10 |      | 7354-5E<br>7147-4K |

- 1 事件の表示  
昭和 58 年特許願第 5813 号  
(昭和 58 年 1 月 19 日出願)
- 2 発明の名称  
永久磁石
- 3 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名称 住友特殊金属株式会社
- 4 代理人  
住所 〒105 東京都港区西新橋 1 丁目 12 番 8 号  
西新橋中ビル 5 階  
電話 (03) 508-0295  
氏名 (8081) 弁理士 加藤 朝彦
- 5 補正により増加する発明の数 1
- 6 補正の対象 (1) 明細書全文  
(2) 図面 (第 1 ~ 8 図)
- 7 補正の内容  
(1) 明細書全文を添付の全文訂正明細書に補正する。  
(2) 第 1 ~ 8 図を、矢々、添付の訂正図面に補正する  
(各試料の組成を明確にしたものであり、実体に変更はない)。



方式 査 二 査

明 細 書 (全文訂正)

1. 発明の名称

永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 原子百分比で、希土類元素 (R) として Nd, Pr, Dy, Ho, Tb のうち少なくとも一種 8 ~ 30%, B 2 ~ 28%, 下記所定%以下 (0%を除く) の添加元素 M の一種又は二種以上 (但し添加元素 M が二種以上のときは、M 含量は当該添加元素のうち最大所定%を有するものの当該所定%以下)、及び残部實質的に Fe から成る磁気異方性焼結体であり、前記 Fe の一部を全組成に対して 50% 以下 (0%を除く) の Co で置換したことを特徴とする永久磁石;

A l 9.5%, T i 4.5%,  
V 9.5%, C r 8.5%,  
M n 8 %, Z r 5.5%,  
H f 5.5%, N b 12.5%,  
T a 10.5%, M o 9.5%,

G e 7 %, S b 2.5%,  
S n 3.5%, B i 5 %,  
N i 8 %, 及び W 9.5%。

(2) 原子百分比で、前記希土類元素 (R) (但し前記希土類元素 (R) の 50% 以上は Nd, Pr の一種又は二種) 11 ~ 20%, B 4 ~ 24%, 下記所定%以下 (0%を除く) の添加元素 M の一種又は二種以上 (但し添加元素 M が二種以上のときは、M 含量は当該添加元素のうち最大所定%を有するものの当該所定%以下)、及び残部實質的に Fe から成り、前記 Fe の一部を全組成に対して 35% 以下 (0%を除く) の Co で置換したことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の永久磁石;

A l 7.5%, T i 4 %,  
V 8 %, C r 6.5%,  
M n 3.5%, Z r 4.5%,  
H f 4.5%, N b 10.5%,  
T a 9.5%, M o 7.5%,  
G e 5.5%, S b 1.5%,  
S n 2.5%, B i 5 %,

Ni 4.5%, 及び W 7.5%。

(3) 原子百分比で、希土類元素 (R) として Nd, Pr, Dy, Ho, Tb のうち少なくとも一種と La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Y のうち少なくとも一種の合計 8 ~ 30%, B 2 ~ 28%, 下記所定 % 以下 (0 % を除く) の添加元素 M の一種又は二種以上 (但し添加元素 M が二種以上のときは、M 含量は当該添加元素のうち最大所定 % を有するものの当該所定 % 以下)、及び残部実質的に Fe から成る磁気異方性焼結体であり、前記 Fe の一部を全組成に対して 50 % 以下 (0 % を除く) の Co で置換したことを特徴とする永久磁石；

|           |           |
|-----------|-----------|
| Al 9.5%,  | Ti 4.5%,  |
| V 9.5%,   | Cr 8.5%,  |
| Mn 8 %,   | Zr 5.5%,  |
| Hf 5.5%,  | Nb 12.5%, |
| Ta 10.5%, | Mo 9.5%,  |
| Ge 7 %,   | Sb 2.5%,  |
| Sn 3.5%,  | Bi 5 %,   |

本発明は、一般家庭の各種電気製品から、大型コンピュータの周辺請求機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な電気・電子材料の一つである永久磁石の改良に係り、特に新規な Co 添加 Fe-B-R 系永久磁石に関する。

近年の電気、電子機器の小型化、高効率化の要求にともない、永久磁石はますます高性能化が求められるようになった。

現在の代表的な永久磁石はアルニコ、ハードフェライト及び希土類コバルト磁石である。最近のコバルトの原料事情の不安定化にともない、コバルトを 20 ~ 30 重量 % 含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石はコバルトを 50 ~ 85 重量 % も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていない Sm を使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で、付加価値の高い磁気回路に多く使われるようになった。

Ni 8 %, 及び W 9.5%。

(4) 原子百分比で、前記希土類元素 (R) (但し前記希土類元素の 50 % 以上は Nd, Pr の一種又は二種) 11 ~ 20%, B 4 ~ 24%, 下記所定 % 以下 (0 % を除く) の添加元素 M の一種又は二種以上 (但し添加元素 M が二種以上のときは、M 含量は当該添加元素のうち最大所定 % を有するものの当該所定 % 以下)、及び残部実質的に Fe から成り、前記 Fe の一部を全組成に対して 55 % 以下 (0 % を除く) の Co で置換したことを特徴とする特許請求の範囲第 3 項記載の永久磁石；

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| Al 7.5%,            | Ti 4 %,   |
| V 8 %,              | Cr 8.5%,  |
| Mn 3.5%,            | Zr 4.5%,  |
| Hf 4.5%,            | Nb 10.5%, |
| Ta 9.5%,            | Mo 7.5%,  |
| Ge 5.5%,            | Sb 1.5%,  |
| Sn 2.5%,            | Bi 5 %,   |
| Ni 4.5%, 及び W 7.5%。 |           |

### 3. 発明の詳細な説明

希土類コバルト磁石は  $RCo_5$ 、 $R_2Co_{17}$  (R は Sm, Ce を中心とする希土類元素) にて示される 2 元系化合物をベースとする永久磁石であり、Co の一部を少量の Cu, Fe の他 Zr, Ti, V, Hf 等の遷移金属元素にて置換することによって磁気特性の向上が図られてきたものである。

他方近時、コバルトを含まない磁性材料として Fe と R (以下本発明において R は希土類元素を示す記号として用いる) を主成分とするスパッタ薄膜又は超急冷リボンの磁性材料が提案されている。例えば、クラークによるスパッタした薄膜アモルファス  $TbFe_2$ 、 $DyFe_2$ 、 $SmFe_2$  合金の磁気特性が報告されている (A. E. Clark: Appl. Phys. Lett. vol. 23 No. 11 1 December 1973 842 ~ 844 頁)。また超急冷リボンの磁性材料としてクロートによる Pr-Fe 系合金 (J. J. Croat: Appl. Phys. Lett. 37 (12), 15 December 1980 1096 ~ 1098 頁) があり、さらに

クーン等による ( $\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.18}$ )  $0.9\text{ Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$  合金 (N. C. Koon 他: Appl. Phys. Lett. 39 (10), 16 November 1981, 840~842 頁), カバコフ等による ( $\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ )  $1-x\text{ Pr}_x$  ( $x=0\sim 0.3$  原子比) 合金 (L. Kabakoff 他: J. Appl. Phys. 53 (3), March 1982, 2255~2257 頁) 等が報告されている。さらに前記クロートは軽希土類鉄合金は低コスト永久磁石の魅力的な候補として長い間考えられてきたが、これら合金を粉末冶金法によって磁氣的に硬化する試みは成功しなかったことを報告するとともに、 $\text{Pr}-\text{Fe}$  及び  $\text{Nd}-\text{Fe}$  合金が溶融紡糸 (超急冷) によって磁氣的に硬化され得ることを見出したと報告している (J. J. Croat: J. Appl. Phys. 53 (4), April 1982, 3181 頁)。

希土類を用いた磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには、高価なコバルトを含まず、かつ希土類金属として、磁石中に多量に含まれている軽希土類を主成分とすることが必要とされよう。

$\text{Fe}$  と  $\text{B}$  とを特定比をもって必須とし、かつ磁気異方性焼結体である、全く新しい種類の実用高性能永久磁石を開発し、本願と同一出願人により出願した (特願昭 57-145072)。この  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  3 元系磁石は、従来知られている  $\text{RCO}_5$  や  $\text{R}_2\text{CO}_{17}$  化合物とは異なる新しい化合物を基礎とし、粉末冶金法にて適当なマイクロ組織を形成することによって得られる焼結永久磁石であり、 $\text{Co}$  を全く使用せずに  $30\text{MG0e}$  以上の高いエネルギー積をも示す。尚、この  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  3 元系磁石においてボロン ( $\text{B}$ ) は、従来の、例えば非晶質合金作成時の非晶質促進元素又は粉末冶金法における焼結促進元素として添加されるものではなく、 $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  系永久磁石を構成する磁氣的に安定で高い磁気異方性定数を有する  $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$  三元化合物の必須構成元素である。

上述の  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  系磁気異方性焼結永久磁石は必ずしも  $\text{Co}$  を含む必要がなく、また  $\text{R}$  としては好適な実施態様として資源的に豊富な  $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$  を主体とする軽希土類を用いることができ、

一方既述のように  $\text{R}-\text{Fe}$  ないし  $\text{R}-\text{Fe}-\text{B}$  合金を磁性材料として有用化するためには、スパッタ薄膜化又は超急冷ないしアモルファス化が不可欠であるとされている。

しかし、これらのスパッタ薄膜又は超急冷リボンからは任意の形状・寸法を有するバルク状の実用永久磁石を得ることができなかった。これまでに報告された  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  系リボンの磁化曲線は角形性が悪く、従来慣用の磁石に対抗できる実用永久磁石とはみなされえない。また、上記スパッタ薄膜及び超急冷リボンは、いずれも本質上等方性であり、これらから磁気異方性の実用永久磁石を得ることは、事実上不可能であった。

本発明は、このような要請に応えるべき新規な実用高性能永久磁石を提供することを基本目的とし、特に、 $\text{R}$  として希少な  $\text{Sm}$  等を必須とせず、従来のフェライト磁石と同等以上の磁気特性を有する永久磁石を提供することを目的とする。

このような永久磁石として、本発明者は、先に、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$  を中心とする特定の希土類元素と

必ずしも  $\text{Sm}$  を必要とせず或いは  $\text{Sm}$  を主体とする必要もないので原料が安価である。しかも、磁気特性はハードフェライト磁石以上の特性を有し (保磁力  $H_c \geq 1\text{ kOe}$ , 残留磁束密度  $B_r \geq 4\text{ kG}$ , 最大エネルギー積  $(BH)_{\max} \geq 4\text{ MG0e}$ ) 特に好ましい組成範囲においては希土類コバルト磁石と同等以上の極めて高いエネルギー積を示すことができる。即ち、この  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  系永久磁石は磁気異方性に基づく高磁気特性、任意成形性、資源的により豊富な材料を用いることができる等の点で高いコストパフォーマンスを有し、 $\text{R}-\text{Co}$  系磁石にも代わり得る工業上極めて有用なものである。

以上の通りこの  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  系永久磁石は従来のアルニコや希土類コバルト磁石に置き変わり得る新しい実用高性能永久磁石であるが、一方、この  $\text{Fe}-\text{B}-\text{R}$  三元系強磁性合金のキュリー点 (温度) は、特願昭 59-248397 に開示の通り一般に  $300^\circ\text{C}$  前後、最高  $370^\circ\text{C}$  である。このキュリー点は、従来のアルニコ系ないし  $\text{R}-\text{Co}$  系の永久磁石材料の約  $800^\circ\text{C}$  のキュリー点と比べてかなり



低いものである。従って、Fe-B-R系永久磁石（材料）は、従来のアルニコ系やR-Co系磁石（材料）に比して磁気特性の温度依存性が大であり、高温においては磁気特性の低下が生ずる。本発明者の研究の結果によれば、Fe-B-R系焼結磁石（材料）は約100℃以上の温度で使用するとその温度特性が劣化するため、約70℃以下の通常の温度範囲で使用する事が適当であることが判明した。

この様に永久磁石材料にとって磁気特性の温度依存性が大きい、即ちキュリー点が低いことはその使用範囲が狭められることとなり、Fe-B-R系永久磁石を広範囲の用途に使用するためにはキュリー点を上昇せしめ、温度特性を改善することが必要であった。

本発明は、かかるFe-B-R系永久磁石において、その温度特性を改良することを併せて目的とする。

本発明はFe-B-R系永久磁石においてキュリー温度を改良する為に、Feの一部をCoで置

換することが効果的であることを知見するとともに、Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni及びWよりなる群から選択された特定の添加元素Mを所定%をもって加えることにより、先願（特願昭57-145072）に係るFe-B-R三元系永久磁石と同様に、前述した目的を達成するものである。即ち、本発明の永久磁石は次の通りである。

第1発明：原子百分比で、希土類元素（R）としてNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも一種8~30%, B 2~28%, 下記所定%以下（0%を除く）の添加元素Mの一種又は二種以上（但し添加元素Mが二種以上のときは、M含量は当該添加元素のうち最大所定%を有するものの当該所定%以下）、及び残部實質的にFeから成る磁気異方性焼結体であり、前記Feの一部を全組成に対して50%以下（0%を除く）のCoで置換したことを特徴とする永久磁石；

Al 9.5%, Ti 4.5%,

V 9.5%, Cr 8.5%,  
Mn 8%, Zr 5.5%,  
Hf 5.5%, Nb 12.5%,  
Ta 10.5%, Mo 9.5%,  
Ge 7%, Sb 2.5%,  
Sn 3.5%, Bi 5%,  
Ni 8%, 及びW 9.5%。

第2発明：原子百分比で、希土類元素（R）としてNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも一種とLa, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも一種の合計8~30%, B 2~28%, 下記所定%以下（0%を除く）の添加元素Mの一種又は二種以上（但し添加元素Mが二種以上のときは、M含量は当該添加元素のうち最大所定%を有するものの当該所定%以下）、及び残部實質的にFeから成る磁気異方性焼結体であり、前記Feの一部を全組成に対して50%以下（0%を除く）のCoで置換したことを特徴とする永久磁石（添加元素Mの所定%は第1発明におけるものと同じ）。

本出願人の先願に係るFe-B-R系永久磁石は、磁気異方性焼結体として得られるが、本発明のFe-Co-B-R-M系永久磁石も同様な焼結体として得られる。例えば、合金を溶解、冷却、例えば鋳造し、生成合金を粉末化した後磁界中にて成形し焼結することにより実用高性能永久磁石を得ることができる。

本発明においては、Feの一部を全組成に対して50%以下のCoで置換することによって（Fe, Co）-B-R化合物を基礎とした新規なFe-Co-B-R-M系永久磁石を提供するものである。

このCoの含有によって、Fe-B-R系をベースとして実用上充分に高いキュリー点を備え温度依存性を軽減させることができる。さらに所定のMを含有することによってFe-B-R三元系と同様に従来のハードフェライトと同等以上の磁気特性（保磁力等）を備えた全く新規な永久磁石を提供できる。Mとしては、前記の如くAl, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Ge, Nb,

Mo, Sb, Sn, Zr, Hf, Ta, W, Bi  
があり、その一種又は二種以上を用いる。加えて、Ilcは一般に温度上昇と共に低下するが上記MのうちV, Ta, Nb, Cr, W, Mo, Al等の含有によって常温時のIlcを高めることにより、高温度に曝されても減磁が実質的に生じないようにすることができる。従って、苛酷な環境、例えば磁石の薄型化に伴う強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化による高温環境等にさらされてもこれらの用途に適合しうる永久磁石が、本発明により提供される。

なおMとして2種以上用いる場合、M含量は、当該添加元素のうち最大所定値を有するものの所定%以下とし、夫々は前記の所定値以下とする。また、このMの添加は、夫々の態様において残留磁化Brの漸次の低下を招くので、Mの含有量は、少なくとも残留磁化Brが従来のハードフェライトのBr値と同等以上の範囲としかつ従来品と同等以上の高保磁力を示すものが本発明の対象として把握

用いて製造可能であり、その出発原料として次の如き金属を用いることができる。

希土類元素Rとしては、軽希土類及び重希土類更にはYを包含する希土類元素があり、そのうち所定の一種以上を用いる。即ちこのRとしては、Nd, Pr, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Lu及びYが包含される。Rとしては、Nd, Prを主体とする軽希土類（特にNd, Pr）が好ましい。Nd, Prは資源的にSmなどに比べて豊富であり、しかも一般に用途が余りないため、余剰気味であり、このような軽希土類元素を、本発明の永久磁石の中心的元素とすることは、極めて有利である。通例Rのうち特定のものの一種をもって足りる（Nd, Pr, Dy, Ho, Tb等）が、La, Ce, Pm, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Y等は他のR、特にNd, Pr, Dy, Ho, Tb（一種以上）との混合物として用いることができる。実用上は二種以上の混合物（ミッシュメタル、ジジウム等）

される。かくて本発明磁石は従来のフェライト磁石と同等以上の磁気特性（エネルギー積約4 MGOe以上）を示すものである。

本発明のFe-Co-B-R-M系磁石において、R, Bの組成範囲は、本出願人の先願に係るFe-B-R系永久磁石の場合と基本的に同様にして定められる。即ち、保磁力  $Ilc \geq 1 \text{ kOe}$  を満たすためBは2%以上（原子比、以下特記なき場合同じ）とし、ハードフェライトの残留磁束密度Br（約4 kG）以上とするためにBは28%以下とする。Rは、保磁力を1 kOe以上とするため8%以上必要であり、また燃え易く工業的取扱、製造上の困難のため、30%以下とする。このB, R範囲において最大エネルギー積  $(BH)_{\text{max}}$  はハードフェライトと同等以上となる。

本発明の永久磁石は、既述の8~30% R, 2~28% B, 残部Feの全範囲において、Co及び添加元素Mの含有の有効性が認められており、このFe-B-Rの範囲外では、有効ではない。

本発明の永久磁石は工業的に入手可能な材料を

を入手上の便宜等の理由により用いることができる。Sm, La, Er, Tm, Ce, Gd, Yは単独ではIlcが低いいため好ましくなく、Eu, Pm, Yb, Luは微量にしか存在せず高価である。従ってこれらの希土類元素は、前述の通り、Nd, Pr等の他のRとの混合物として用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくともよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物（他の希土類元素、Ca, Mg, Fe, Ti, C, O等）を含有するもので支えない。

B（ホウ素）としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl, Si, C等を含むものも用いることができる。

Coとしては、市販の工業用グレードのCoを用いることができる。また、これら構成元素の2以上から成る合金も用いることができる。

尚、本発明の永久磁石はC, S, P, Ca, Mg, O, Si等工業的製造上不可避な不純物の存在を許容できる。これらの不純物は、原料或いは製造工程から混入することが多く、合計5%以

下が好ましい。また B の一部を C, P, Si 等により置換することも可能である。

〈実施例〉

以下本発明について、実施例及び実施例を引照しつつ詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

種々の添加元素 M を含む Fe-C-O-B-R-M 合金（但し M は 1 種又は 2 種以上）の永久磁石試料を次の方法で作成した。

(1) 合金を高周波溶解し、水冷銅鋳型に鋳造、

出発原料は Fe として純度 99.9% の電解鉄、B としてフェロボロン合金及び 99% の純度のボロンを用い、R として純度 99.7% 以上のもの（不純物は主として他の希土類金属）、Co として純度 99.9% の電解 Co を使用した。添加元素 M として、純度 99% の Ti, Mo, Bi, Mn, Sb, Ni, Ta, 98% の W, 99.9% の Al, 95% の Hf, 99.9% の Ge, Sn, また V として 81.2% の V を含むフェロバナジウム、Nb として 67.6% の Nb を含むフェロニオブ、Cr として 81.9% の

Cr を含むフェロクロム及び Zr として 75.5% の Zr を含むフェロジルコニウムを使用した（なお純度は重量%）；

(2) 粉砕：スタンプミルにより 35 メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより 3 時間磁界中配向可能な結晶粒子に微粉砕（3～10  $\mu$ m）；

(3) 磁界中（10kOe）配向、成形（1.5t/cm<sup>2</sup> にて加圧）；

(4) 焼結 1000～1200℃ 1 時間 Ar 中。焼結後放冷。

多種多様な組成の上記試料について  $1Hc$ ,  $Br$ ,  $(BH)_{max}$  等の測定により詳細な磁石特性の検討を行った結果、Co とともに M を 1 種あるいは 2 種以上含む Fe-C-O-B-R-M 系合金において、高い永久磁石特性を示す領域が存在することが判明した。前述の工程と同様にして製造した試料により、 $(81.5-x)$  Fe-10Co-8B-xNd-0.5Al の系において x を 0～40 に変化させて Nd 量と  $Br$ ,  $1Hc$  との関係を調べた。その

結果を第 6 図に示す。さらに、 $(74.5-x)$  Fe-10Co-xB-15Nd-0.5Al の系において x を 0～35 に変化させて B 量と  $Br$ ,  $1Hc$  との関係を調べ、その結果を第 7 図に示す。Fe-C-O-B-R-M 系における B, R の  $Br$ ,  $1Hc$  に対する基本的傾向は、Nd 以外の希土類元素、Al 以外の M の場合でも基本的に第 6, 7 図と同様である。第 1 表に代表的な試料について、永久磁石特性として最も重要な最大エネルギー積  $(BH)_{max}$  を示す。なお、第 1 表中、Fe は残部である。

第 1 表から、Fe-C-O-B-R-M 系磁石は広い組成範囲にわたって 10MGOe 以上の高いエネルギー積を有していることが分る。この表には主として Nd, Pr を含む合金の例を掲載したが、希土類元素 5 種類（Nd, Pr, Tb, Dy, Ho）は単独でも高いエネルギー積が得られその他はこれらとの併用ができる。しかし、既述の通り、Nd や Pr は、希土類磁石中に比較的多量に含まれており、ことに Nd は大量に使用される用途がまだ知られていないので、これらを主体として使用で

きることは他の希少な希土類（Sm, Y, 等）を主原料としなければならない永久磁石と比較するとはるかに有利である。

Fe-C-O-B-R-M 系永久磁石において、Co は含有量が 25% 以下のとき  $(BH)_{max}$  にあまり大きい役割を果たさない。例えば、試料 No. 48 と No. 50, No. 58 と No. 60, 及び No. 68 と No. 70 等を夫々比較すると、これらの合金の組成はほとんど Co 量の差だけ（1Co と 10Co）で、この差によって、 $(BH)_{max}$  は 1.5% 程度しか違わない。Co の役割は、これらの合金のキュリー点を上げることである。

一般に Fe 合金への Co の添加の際、Co 添加量の増大に従いキュリー点（ $T_c$ ）が上昇するものと下降するものと両方が認められている。そのため Fe を Co で置換することは、一般的には複雑な結果を生来し、その結果の予測は困難である。例えば  $RFe_3$  化合物の Fe を Co で置換して行くと、Co 量の増大に伴い  $T_c$  はまず上昇するが

Fe を 1/2 置換した R (Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub> 付近で極大に達し、その後低下してしまう。また Fe<sub>2</sub>B 合金の場合には、Fe の Co による置換により Tc は単調に低下する。

本発明による Fe-Co-B-R-M 系永久磁石においては、第 1 図として例示する系 (76-x) Fe-xCo-8B-15Nd-1M において明らかな通り、Co 置換量 (x) の増大に伴い Tc は当初急速に増大し、以後徐々に増大する。この傾向は R の種類によらず同様な傾向が確認される。又 Co の置換量はわずか (例えば 0.1~1%) でも Tc 増大に有効であり Co の置換量により約 310~約 760℃ の任意の Tc をもつ永久磁石が得られる。又第 1 図よりキュリー点は Co 含有量の増大にともなって大きく上昇していくことが分るが、この傾向は添加元素 M によってあまり変化しないことが確認される。

Co 含有量が 25% を超えると (BH)<sub>max</sub> は徐々に低下していき、35% を超えるとやや急な低下が起こる。これは、主として磁石の IHc の低下によ

る。Co 量が 50% になると (BH)<sub>max</sub> は 4 MGOe 程度 (ハードフェライトのレベル) にまで低下する。したがって、Co 量は 50% が限度である。さらに Co 量が 35% 以下の方が所定量の添加元素 M を含む場合にも (BH)<sub>max</sub> が最高級アルニコの 10 MGOe を超え、原料価格も低くなるので、望ましい。なお好ましい添加元素 M の場合、Co 35% でなお 20 MGOe 近く出る (試料 No 57, 87 等)。

本発明の Fe-Co-B-R-M 系磁石は Co を含有しない Fe-B-R 三元系磁石と比較してキュリー点が高く良好な温度特性を示し、Br はほぼ同程度、IHc は同等以上或いは少し低い、Co 添加により角形性が改善されるため、(Co 量の多い場合を除き) (BH)<sub>max</sub> は同等か或いはそれ以上である。

また Co は Fe に比べて耐食性を有するので、Co を含有することにより耐食性を付与することも可能となる。即ち、更に得られた焼結体 (第 1 表 No 5) を 80℃、相対湿度 90% の恒温恒湿槽に 200 時間置き、酸化による重量変化を測定した

処、本発明に係る試料 (No 5) は Co を含まない試料 (Fe-8B-15Nd) に比べて重量増加の割合が著しく低く、又 Co の添加量に応じてその効果が顕著に認められた。又 Co は 5% 未満でも Tc 増大に寄与し、特に 5% 以上で Br の温度係数約 0.1%/℃ 以下を示し、25% 以下では他の特性を損うことなく、Tc の増大に寄与する。

第 2 図に、Fe-Co-B-R-M 系磁石の代表例及び比較のために M を含まない Fe-Co-B-R 系磁石の代表例の減磁曲線を示す。図中 1 は添加元素 M を含まない磁石、2 は Nb 添加 (試料 No 53) 磁石、3 は W 添加 (試料 No 83) 磁石の減磁曲線である。

これら以外の V, Ta, Cr, Mo, Al においても同様に IHc 向上効果が認められた。これらの M 添加による IHc の向上は、磁石の安定性を増し、その用途が拡大される。しかし、これらの M は非磁性の元素であるため、添加量の増大によって、Br が低下していき、そのため (BH)<sub>max</sub> が減少する。(BH)<sub>max</sub> は少し低くなっても、高い IHc が

必要とされる用途は最近ことに多くなってきたため、これらの M を含む合金は大変有用であるが、但し (BH)<sub>max</sub> は 4 MGOe 以上の範囲が有用である。

次に添加元素 M の夫々の添加の Br に及ぼす効果を明らかにするため、その添加量を変化させて実験により Br の変化を測定し、その結果を第 3 図~第 5 図に示す。Bi, Mn, Ni を除く添加元素 M (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, W, Mo, Sb, Sn, Ge, Al) の添加量の上限は、第 3 図~第 5 図に示す通り、ハードフェライトの Br 約 4.5kG と同等以上の範囲として定められる。さらに、Br の観点からの好ましい範囲は、Br を 8.5, 8, 10kG 等の段階をもって区画することにより夫々第 3 図~第 5 図から明らかに読むことができる。これらの図からハードフェライトのレベルのエネルギー積 (BH)<sub>max</sub> 約 4 MGOe と同等以上の範囲として添加元素 M の添加量の上限は次のようになる。

|          |          |
|----------|----------|
| Al 9.5%, | Ti 4.5%, |
| V 9.5%,  | Cr 8.5%, |

Mn 8%,            Zr 5.5%,  
 Hf 5.5%,        Nb 12.5%,  
 Ta 10.5%,       Mo 9.5%,  
 Ge 7 %,        Sb 2.5%,  
 Sn 3.5%,       Bi 5 %,  
 Ni 8%, 及び W 9.5%.

Mn, Ni は多量に添加すると, IHcが減少するが Ni は強磁性元素であるため, Brは余り低下しない(第4図参照)。そのため, Ni の上限は IHcを 1 kOe 以上とするため 8 %とし, IHcの減少の観点からは Ni は 4.5% 以下が好ましい。Mn 添加は Br減少に与える影響は Ni よりは大であるが急激ではない。かくて, Mn の上限は IHcを 1 kOe 以上とするため 8 %とし, IHcの減少の観点からは Mn 3.5% 以下が好ましい。

Bi については, その蒸気圧が極めて高く Bi 5 %を超える合金の製造が, 事実上不可能であり 5 %以下とする。

上記元素を2種以上含有する場合には, 第3～5図に示す各添加元素の特性曲線を合成したもの

上は Nd と Pr の1種又は2種), B の範囲を 4～24%, Co の置換量を 35% 以下, 残部 Fe とすることで (BH)<sub>max</sub> 10MG0e 以上以上の永久磁石を得ることができる。より好ましい態様において, 本発明の永久磁石は (BH)<sub>max</sub> 15, 20, 25, 30 さらに 33MG0e 以上の各特性を示すものを包含する。

添加元素 M はその添加量の増大と共に, 一般に Br が減少しているが, 好ましい範囲内では (BH)<sub>max</sub> は M 無添加の場合と同等程度の値となり, 最高 33MG0e 以上にも達する。又特定の M の添加による保磁力の増大は, 既述の通り, その磁気特性の安定化に資するので Co によるキュリー点の上昇と相俟って, 実用的に極めて安定なかつ高エネルギー型の永久磁石が得られる。

なお M の添加量は, Br 減少傾向, (BH)<sub>max</sub> への影響を考慮すると, 0.1～3 % が最も望ましい。又 M としては第3図～第5図より明らかな様に V, Ta, Nb, Cr, W, Mo, Mn, Ni, Al は比較的多量に添加しても Br を著しく低下させることなく(例えば 8 % 添加しても Br は 4 kG

とほぼ同様な Br 曲線を示す。それぞれの元素の含有量は上記 % 以下で, かつ, その合量が各元素に対する上記 % の最大値以下となるようにする。

M 添加量のさらに望ましい範囲は, (BH)<sub>max</sub> が最高級アルニコの 10MG0e を越える範囲から決められる。(BH)<sub>max</sub> が 10MG0e 以上であるためには, Br は 6.5kG 以上とすることが好ましい。

第3図～第5図から Br が 6.5kG となる M 添加量の上限が次のように望ましい範囲として決定される(但し Mn, Ni は IHc の観点から定められる)。

Al 7.5%,        Ti 4 %,  
 V 8 %,        Cr 6.5%,  
 Mn 3.5%,       Zr 4.5%,  
 Hf 4.5%,       Nb 10.5%,  
 Ta 9.5%,       Mo 7.5%,  
 Ge 5.5%,       Sb 1.5%,  
 Sn 2.5%,       Bi 5 %,  
 Ni 4.5%, 及び W 7.5%.

さらに R の範囲を 11～24% (ただし R の 50% 以

以上), 特に Ni, Mn を除く V, Ta, Nb, Cr, W, Mo, Al は広い範囲において IHc 向上に寄与する。

(以下余白)

第 1 表 (1)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)            | (BH)max<br>(MCOe) |
|----------|------------------------|-------------------|
| 1        | Fe-2Co-8B-15Nd-2Al     | 29.5              |
| 2        | Fe-5Co-8B-15Nd-0.5Al   | 35.2              |
| 3        | Fe-5Co-17B-15Nd-4Al    | 11.5              |
| 4        | Fe-10Co-17B-17Nd-0.5Al | 12.7              |
| 5        | Fe-10Co-8B-15Nd-1Al    | 31.8              |
| 6        | Fe-20Co-8B-12Nd-0.5Al  | 23.0              |
| 7        | Fe-35Co-6B-24Nd-5Al    | 10.5              |
| 8        | Fe-5Co-17B-16Nd-2.5Ti  | 11.0              |
| 9        | Fe-10Co-13B-14Nd-2Ti   | 18.1              |
| 10       | Fe-20Co-12B-18Nd-1Ti   | 22.1              |
| 11       | Fe-35Co-8B-15Nd-0.5Ti  | 20.5              |
| 12       | Fe-35Co-6B-25Nd-0.3Ti  | 12.4              |
| 13       | Fe-2Co-8B-10Nd-2V      | 24.0              |
| 14       | Fe-5Co-6B-15Nd-0.3V    | 31.1              |
| 15       | Fe-5Co-8B-14Nd-6V      | 16.8              |
| 16       | Fe-10Co-17B-15Nd-1V    | 14.8              |
| 17       | Fe-20Co-8B-12Nd-0.5V   | 21.6              |
| 18       | Fe-20Co-15B-17Nd-1V    | 17.2              |
| 19       | Fe-35Co-6B-25Nd-1V     | 15.2              |
| 20       | Fe-2Co-8B-16Nd-2Cr     | 22.4              |

第 1 表 (2)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)            | (BH)max<br>(MCOe) |
|----------|------------------------|-------------------|
| 21       | Fe-5Co-20B-15Nd-0.5Cr  | 12.0              |
| 22       | Fe-5Co-7B-14Nd-4Cr     | 18.1              |
| 23       | Fe-10Co-8B-15Nd-0.5Cr  | 32.7              |
| 24       | Fe-10Co-17B-12Nd-0.2Cr | 17.2              |
| 25       | Fe-20Co-8B-15Nd-0.5Cr  | 31.7              |
| 26       | Fe-20Co-8B-15Nd-1Cr    | 30.5              |
| 27       | Fe-35Co-6B-25Nd-1Cr    | 14.7              |
| 28       | Fe-2Co-8B-13Nd-0.5Mn   | 30.1              |
| 29       | Fe-5Co-7B-14Nd-1Mn     | 25.1              |
| 30       | Fe-10Co-9B-15Nd-1Mn    | 21.0              |
| 31       | Fe-20Co-8B-16Nd-1Mn    | 24.9              |
| 32       | Fe-20Co-16B-14Nd-0.2Mn | 17.1              |
| 33       | Fe-20Co-7B-14Nd-4Mn    | 14.5              |
| 34       | Fe-35Co-9B-20Nd-1Mn    | 14.2              |
| 35       | Fe-5Co-8B-15Nd-1Zr     | 32.3              |
| 36       | Fe-10Co-9B-14Nd-1Zr    | 32.2              |
| 37       | Fe-10Co-17B-18Nd-6Zr   | 12.9              |
| 38       | Fe-10Co-6B-20Nd-0.5Zr  | 18.1              |
| 39       | Fe-20Co-8B-12Nd-0.5Zr  | 25.8              |
| 40       | Fe-20Co-20B-14Nd-0.3Zr | 13.2              |

第 1 表 (3)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)            | (BH)max<br>(MCOe) |
|----------|------------------------|-------------------|
| 41       | Fe-35Co-6B-20Nd-1Zr    | 18.0              |
| 42       | Fe-5Co-8B-15Nd-1Hf     | 32.2              |
| 43       | Fe-10Co-9B-14Nd-1Hf    | 32.0              |
| 44       | Fe-10Co-17B-16Nd-6Hf   | 13.1              |
| 45       | Fe-20Co-8B-12Nd-0.5Hf  | 17.9              |
| 46       | Fe-20Co-20B-14Nd-0.3Hf | 25.2              |
| 47       | Fe-35Co-6B-20Nd-1Hf    | 15.7              |
| 48       | Fe-1Co-8B-10Nd-0.5Nb   | 33.3              |
| 49       | Fe-2Co-8B-14Nd-1Nb     | 35.5              |
| 50       | Fe-10Co-8B-15Nd-0.5Nb  | 33.4              |
| 51       | Fe-10Co-7B-14Nd-1Nb    | 33.1              |
| 52       | Fe-20Co-9B-14Nd-0.5Nb  | 33.1              |
| 53       | Fe-20Co-8B-15Nd-1Nb    | 31.8              |
| 54       | Fe-20Co-17B-13Nd-6Nb   | 10.7              |
| 55       | Fe-20Co-8B-15Nd-8Nb    | 14.8              |
| 56       | Fe-20Co-6B-25Nd-1Nb    | 18.8              |
| 57       | Fe-35Co-7B-15Nd-3Nb    | 21.0              |
| 58       | Fe-1Co-8B-18Nd-0.5Ta   | 32.5              |
| 59       | Fe-2Co-8B-14Nd-1Ta     | 31.5              |
| 60       | Fe-10Co-8B-15Nd-0.5Ta  | 32.8              |

第 1 表 (4)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)           | (BH)max<br>(MCOe) |
|----------|-----------------------|-------------------|
| 61       | Fe-10Co-7B-14Nd-1Ta   | 31.2              |
| 62       | Fe-20Co-9B-14Nd-0.5Ta | 31.5              |
| 63       | Fe-20Co-7B-16Nd-1Ta   | 30.3              |
| 64       | Fe-20Co-15B-13Nd-6Ta  | 10.5              |
| 65       | Fe-20Co-8B-15Nd-8Ta   | 11.8              |
| 66       | Fe-20Co-6B-25Nd-1Ta   | 15.6              |
| 67       | Fe-35Co-7B-15Nd-3Ta   | 20.0              |
| 68       | Fe-1Co-8B-15Nd-0.5Mo  | 35.1              |
| 69       | Fe-2Co-8B-15Nd-1Mo    | 34.7              |
| 70       | Fe-10Co-8B-16Nd-0.5Mo | 33.0              |
| 71       | Fe-10Co-7B-14Nd-1Mo   | 31.0              |
| 72       | Fe-20Co-9B-14Nd-0.5Mo | 31.0              |
| 73       | Fe-20Co-6B-16Nd-1Mo   | 32.2              |
| 74       | Fe-20Co-17B-13Nd-2Mo  | 14.8              |
| 75       | Fe-20Co-8B-13Nd-6Mo   | 14.3              |
| 76       | Fe-20Co-6B-25Nd-1Mo   | 18.4              |
| 77       | Fe-35Co-7B-15Nd-3Mo   | 18.8              |
| 78       | Fe-1Co-8B-15Nd-0.5W   | 33.8              |
| 79       | Fe-2Co-8B-18Nd-1W     | 23.2              |
| 80       | Fe-10Co-8B-18Nd-0.5W  | 33.7              |

第 1 表 (5)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)            | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|----------|------------------------|-------------------------------|
| 81       | Fe-10Co-7B-14Nd-1W     | 33.3                          |
| 82       | Fe-20Co-9B-14Nd-0.5W   | 32.5                          |
| 83       | Fe-20Co-8B-15Nd-1W     | 32.4                          |
| 84       | Fe-20Co-17B-13Nd-2W    | 14.5                          |
| 85       | Fe-20Co-8B-13Nd-5W     | 16.2                          |
| 86       | Fe-20Co-6B-25Nd-1W     | 16.0                          |
| 87       | Fe-35Co-7B-15Nd-3W     | 18.4                          |
| 88       | Fe-5Co-8B-15Nd-1Ge     | 22.2                          |
| 89       | Fe-10Co-9B-14Nd-2Ge    | 11.4                          |
| 90       | Fe-10Co-17B-16Nd-0.5Ge | 14.2                          |
| 91       | Fe-20Co-6B-20Nd-0.5Ge  | 17.2                          |
| 92       | Fe-20Co-8B-12Nd-0.3Ge  | 25.3                          |
| 93       | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Ge | 10.5                          |
| 94       | Fe-35Co-6B-20Nd-1Ge    | 10.1                          |
| 95       | Fe-5Co-8B-15Nd-1Sb     | 13.2                          |
| 96       | Fe-10Co-9B-14Nd-0.5Sb  | 15.4                          |
| 97       | Fe-10Co-17B-16Nd-1Sb   | 11.1                          |
| 98       | Fe-20Co-6B-20Nd-0.1Sb  | 21.2                          |
| 99       | Fe-20Co-8B-12Nd-1.2Sb  | 12.0                          |
| 100      | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Sb | 10.5                          |

第 1 表 (6)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)            | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|----------|------------------------|-------------------------------|
| 101      | Fe-35Co-8B-20Nd-0.5Sb  | 10.2                          |
| 102      | Fe-5Co-8B-15Nd-1Sn     | 20.2                          |
| 103      | Fe-10Co-9B-14Nd-0.5Sn  | 26.1                          |
| 104      | Fe-10Co-17B-16Nd-0.5Sn | 11.2                          |
| 105      | Fe-20Co-6B-20Nd-0.5Sn  | 15.1                          |
| 106      | Fe-20Co-8B-12Nd-1Sn    | 15.0                          |
| 107      | Fe-20Co-20B-14Nd-0.5Sn | 10.4                          |
| 108      | Fe-35Co-6B-20Nd-0.5Sn  | 10.9                          |
| 109      | Fe-5Co-8B-15Nd-0.2Bi   | 31.5                          |
| 110      | Fe-10Co-9B-14Nd-0.5Bi  | 29.8                          |
| 111      | Fe-10Co-17B-16Nd-1Bi   | 15.0                          |
| 112      | Fe-20Co-6B-20Nd-3Bi    | 15.8                          |
| 113      | Fe-20Co-8B-12Nd-1.5Bi  | 21.9                          |
| 114      | Fe-20Co-20B-14Nd-1Bi   | 10.9                          |
| 115      | Fe-35Co-8B-20Nd-0.5Bi  | 18.2                          |
| 116      | Fe-5Co-8B-15Nd-1Ni     | 24.3                          |
| 117      | Fe-10Co-9B-14Nd-4Ni    | 17.1                          |
| 118      | Fe-10Co-17B-16Nd-0.2Ni | 16.2                          |
| 119      | Fe-20Co-6B-20Nd-5Ni    | 15.8                          |
| 120      | Fe-20Co-8B-12Nd-0.5Ni  | 25.3                          |

第 1 表 (7)

| 試料<br>No | 組成<br>(原子%)                        | (BH) <sub>max</sub><br>(MGOe) |
|----------|------------------------------------|-------------------------------|
| 121      | Fe-20Co-20B-14Nd-1Ni               | 15.3                          |
| 122      | Fe-35Co-6B-20Nd-3Ni                | 15.3                          |
| 123      | Fe-5Co-8B-15Pr-1Al                 | 24.8                          |
| 124      | Fe-10Co-9B-14Pr-1W                 | 26.5                          |
| 125      | Fe-5Co-17B-14Pr-2V                 | 10.7                          |
| 126      | Fe-10Co-8B-16Pr-0.6Cr              | 23.2                          |
| 127      | Fe-20Co-8B-17Pr-0.5Mn              | 21.3                          |
| 128      | Fe-20Co-8B-15Pr-1Zr                | 25.4                          |
| 129      | Fe-10Co-7B-14Pr-1Mo-1Zr            | 20.3                          |
| 130      | Fe-10Co-7B-14Nd-0.5Al-1V           | 29.1                          |
| 131      | Fe-10Co-9B-15Nd-2Nb-0.5Sn          | 22.8                          |
| 132      | Fe-20Co-8B-16Nd-1Cr-1Ta-0.5Al      | 22.5                          |
| 133      | Fe-20Co-8B-14Nd-1Nb-0.5W-0.5Ge     | 22.1                          |
| 134      | Fe-20Co-15B-15Pr-0.5Zr-0.5Ta-0.5Ni | 10.9                          |
| 135      | Fe-10Co-17B-10Nd-5Pr-0.5W          | 16.2                          |
| 136      | Fe-10Co-8B-8Nd-7Ho-1Al             | 19.9                          |
| 137      | Fe-10Co-7B-9Nd-5Er-1Mn             | 20.1                          |
| 138      | Fe-5Co-8B-10Nd-5Gd-1Cr             | 21.5                          |
| 139      | Fe-10Co-9B-10Nd-5La-1Nb            | 19.3                          |
| 140      | Fe-20Co-10B-10Nd-5Ce-0.5Ta         | 20.1                          |
| 141      | Fe-20Co-7B-11Nd-4Dy-1Mn            | 19.5                          |

以上詳述の通り、本発明は、新規な Fe-Co-B-R-M 系合金の異方性焼結体から成る実用永久磁石を提供し、従来レベル以上の磁気特性を R として必ずしも Sm を用いることなくまた Co を多量に用いることなく実現したものである。本発明は、その実施の態様においてさらに従来品よりも優れた高保磁力、高エネルギー積を備えると共に実質的に従来のアルニコ、R-Co 系磁石に匹敵する温度特性を備えた実用高性能永久磁石を提供し、好適な態様として従来にない最高のエネルギー積をも実現したものである。加えて、R として Nd, Pr 等の軽希土類を希土類の中心として用いることができることにより、資源、価格、磁気特性いずれの点においても優れた永久磁石であり、工業利用性の高いものである。また Fe-B-R 系磁石としてみると、Co の含有により実用上充分高いキュリー点を備え、さらに特定の添加元素 M の含有によっては保磁力の増大も可能ならしめ、応用範囲を拡げ実用的価値を高めている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は  $(76-x) \text{Fe} - x \text{Co} - 8 \text{B} - 15 \text{Nd} - 1 \text{M}$  系において Co 含有量 (横軸) とキュリー点 (縦軸) との関係を示すグラフ。

第2図は、M を含有しない試料  $(57 \text{Fe} - 20 \text{Co} - 8 \text{B} - 15 \text{Nd})$ 、試料 № 53  $(50 \text{Fe} - 20 \text{Co} - 8 \text{B} - 15 \text{Nd} - 1 \text{Nb})$  及び試料 № 83  $(58 \text{Fe} - 20 \text{Co} - 8 \text{B} - 15 \text{Nd} - 1 \text{W})$  において、減磁曲線 (横軸磁界  $H$  (kOe)、縦軸磁化  $4\pi I$  (kG)) を示すグラフ。

第3～5図は、 $(82-x) \text{Fe} - 15 \text{Co} - 8 \text{B} - 15 \text{Nd} - x \text{M}$  において、添加元素 M の添加量 (横軸) と残留磁下  $B_r$  (kG) との関係を示すグラフ。

第6図は、 $(81.5-x) \text{Fe} - 10 \text{Co} - 8 \text{B} - x \text{Nd} - 0.5 \text{A}$  系において、Nd 量 (横軸原子%) と  $I_{Hc}$ 、 $B_r$  との関係を示すグラフ。

第7図は、 $(74.5-x) \text{Fe} - 10 \text{Co} - x \text{B} - 15 \text{Nd} - 0.5 \text{A}$  系において、B 量 (横軸原子%) と  $I_{Hc}$ 、 $B_r$  との関係を示すグラフ、及び

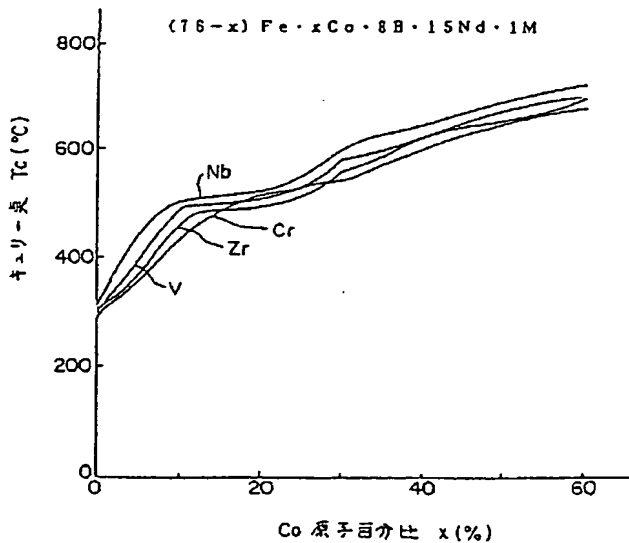
第8図は、 $(94.5-x-y) \text{Fe} - 5 \text{Co} -$

$y \text{B} - x \text{Nd} - 0.5 \text{A}$  系における  $(94.5-x-y) \text{Fe} - y \text{B} - x \text{Nd}$  三成分に対する  $(BH)_{\text{max}}$  等高線図。

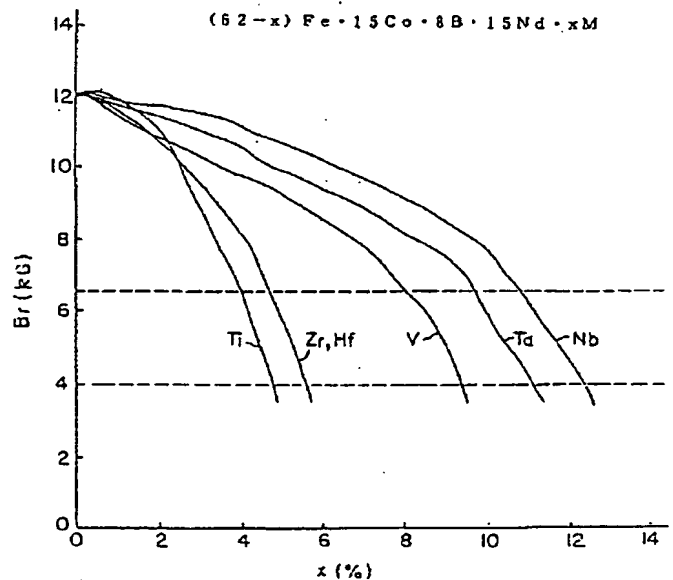
を夫々に示す。

出願人 住友特殊金属株式会社  
代理人 弁理士 加藤 朝 道

第1図

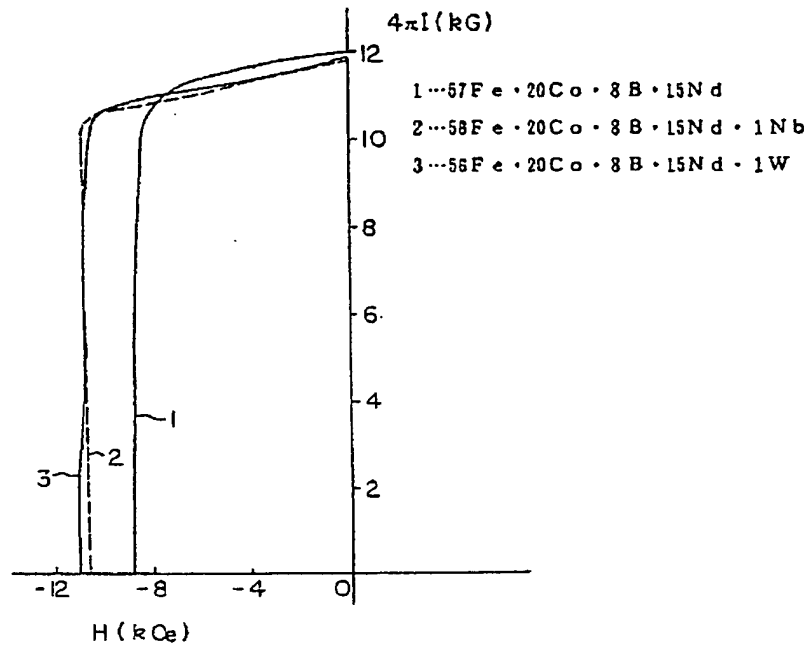


第3図

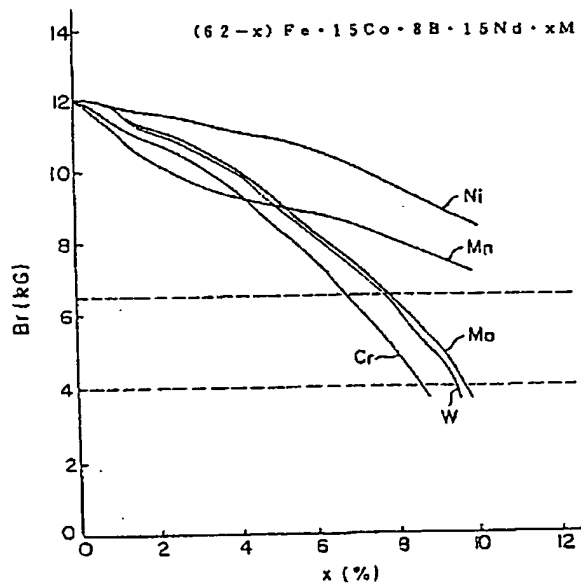




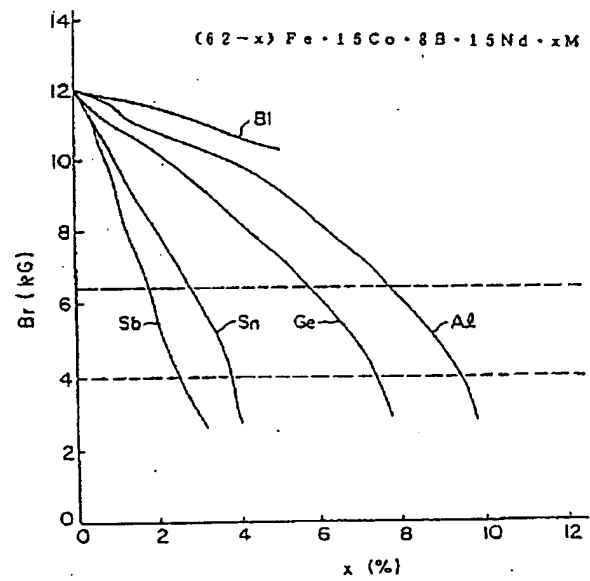
第 2 図



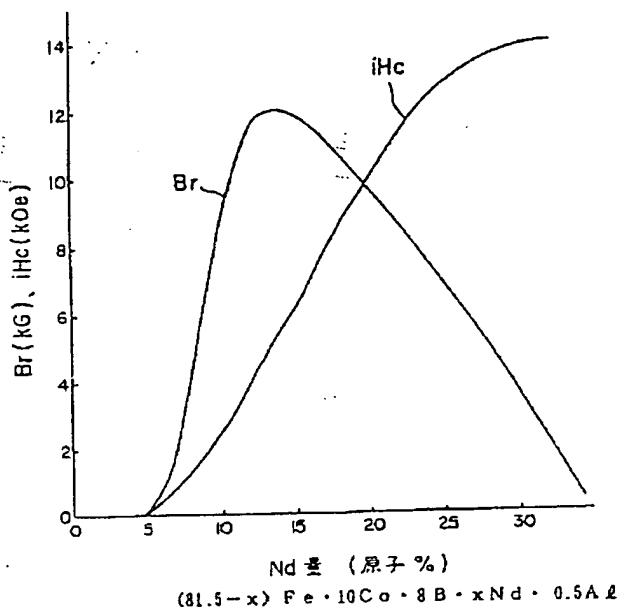
第 4 図



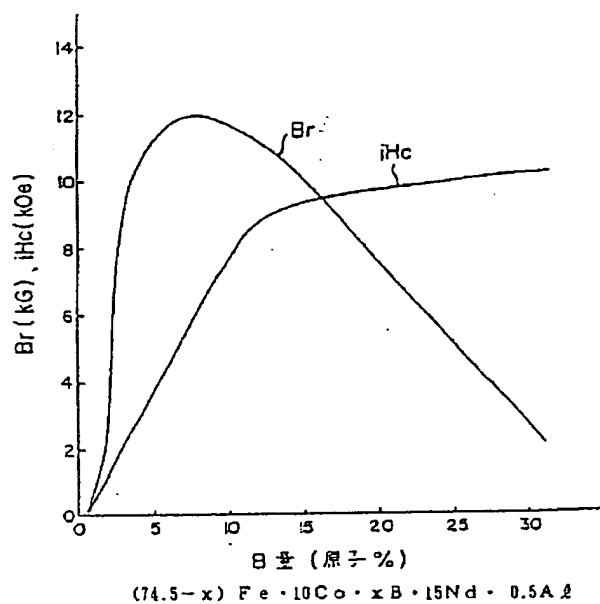
第 5 図



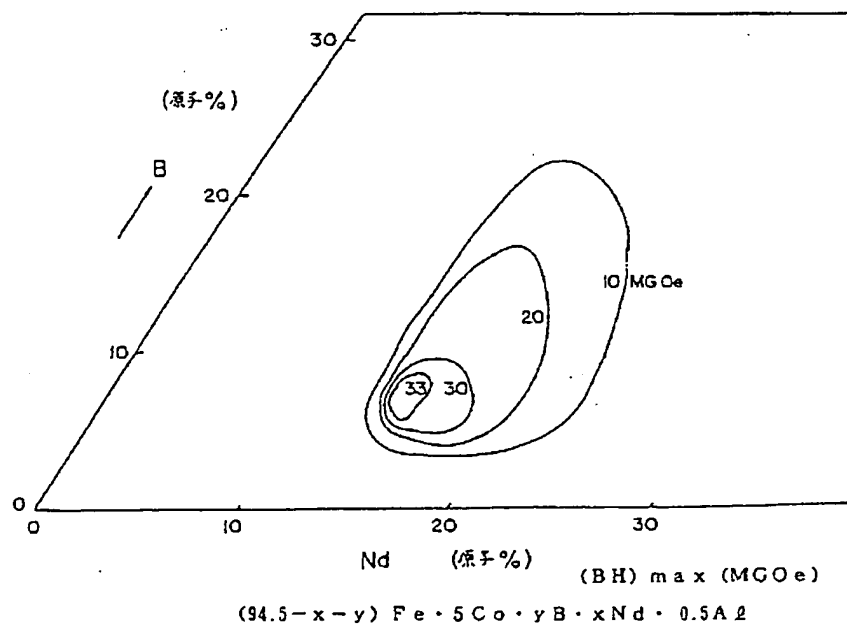
第 6 図



第 7 図



第 8 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**